# Physikalische Berichte

Als Fortsetzung der

"Fortschritte der Physik" und des "Halbmonatlichen Literaturwerzeichnisses" sowie der "Beiblätter zu den Annalen der Physik"

gemeinsam herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

und der

Deutschen Gesellschaft für technische Physik

unter der Redaktion von

P68 1924 No. 13-24

Karl Scheel

Fünfter Jahrgang 1924

Zweite Hälfte
Juli bis Dezember

Zugleich enthaltend das alphabetische Namen-Register für den ganzen Jahrgang

Alle Rechte, namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Kline Science
QC1
P448
5:2
Cop. Z

## Physikalische Berichte

als Fortsetzung der "Fortschritte der Physik" und des "Halbmonatlichen Literaturverzeichnisses" sowie der "Beiblätter zu den Annalen der Physik"

gemeinsam herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Deutschen Gesellschaft für technische Physik unter der Redaktion von Karl Scheel

5. Jahrgang

1. Juli 1924

Nr. 13

#### 1. Allgemeines.

Arthur Haas. Das Naturbild der neuen Physik. 2. Aufl. Mit 17 Figuren im Text und auf 2 Tafeln. V u. 160 S. Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co., 1924. Über die erste Auflage vgl. diese Ber. 4, 1077, 1923. In der neuen Auflage ist durch Hinzufügung neuer Vorträge über die Theorie der Grundstoffe, über die Physik der Sterne und über das Weltall die Zahl der Vorträge von 5 auf 8 erhöht. In dem Vortrag über die Relativitätstheorie hat die Einsteinsche Gravitationstheorie eine eingehendere Darstellung gefunden; in den übrigen Vorträgen wurden die Fortschritte berücksichtigt, die in vielen Fragen die physikalische Forschung seit dem Erscheinen der ersten Auflage zu verzeichnen hat.

L. C. Martin. Surveying and navigational instruments from the historical standpoint. Trans. Opt. Soc. 24, 289-303, 1923, Nr. 5.

R. Neuendorff. Zeichnerische Lösung von gewöhnlichen Differentialgleichungen beliebiger Ordnung in Polarkoordinaten. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 34-36, 1923, Nr. 1. Ausgehend von der Länge der Polarsubnormalen, die bekanntlich  $\varrho' = d\varrho : d\varphi$  ist, werden zu einer in Polarkoordinaten gegebenen Kurve die Q'-Kurve, d. h. die Krümmungsmittelpunktskurve, zu dieser die  $\varrho''$ -Kurve usw. betrachtet. Ist nun z.B.  $\varrho''' = \sigma(\varphi, \varrho, \varrho', \varrho'')$  mit den Anfangswerten  $\varphi_0, \, \varrho_0, \, \varrho_0', \, \varrho_0''$  gegeben, so berechnet man  $\varrho_0'''$  und die Krümmungsradien  $R_0$  und  $R_0'$ der gesuchten Integralkurve und der o'-Kurve. Dann zeichnet man mit Benutzung der Polarsubnormalen die Krümmungspattelpunkte und um diese mit den berechneten Krümmungsradien kleine Kreisbögen, die zum Anfangspunkt einen angenäherten Nachbarpunkt der Integralkurve liefern. Die zu diesem Punkte gehörigen Werte  $\varphi_1, \varphi_1, \varphi_1', \varphi_1''$  liest man ab und arbeitet mit ihnen genau wie oben weiter. — Die Bestimmung der Krümmungsradien wird noch vereinfacht, und es wird gezeigt, wie durch sukzessive Approximation die erste Näherungslösung bis zur zeichnerisch größtmöglichen Genauigkeit verbessert werden kann. Ein Beispiel ist hinzugefügt. NEUENDORFF.

M. Pirani. Über die Interpolation von Kurvenscharen. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 235—236, 1923, Nr. 3. Verf. gibt mit seiner Methode der Kreuzkurven die Möglichkeit, jede beliebige Kurvenschar zu interpolieren. Ist die Kurvenschar durch die Funktion  $z=f\left(x,y\right)$  gegeben, so legt man zu dieser möglichst orthogonale Schnitte, Kreuzkurven genannt. Trägt man für jede Kreuzkurve die Ordinatenwerte ihrer Schnittpunkte mit den einzelnen Kurven  $z_1, z_2 \ldots z_n$  als Funktion der Kurven-

Physikalische Berichte. 1924.

bezifferungen 1, 2 ... n auf, so erhält man eine neue Kurvenschar, aus welcher man zu jedem beliebigen Wert  $n = \nu$ , also auch zu solchen, für welche keine Kurve  $z_{\nu}$  vorliegt, den entsprechenden Ordinatenwert ablesen und so beliebig viele Zwischenkurven zeichnen kann.

M. Pirani und H. Schwerdt. Über zwei neue Rechentafeln für Multiplikation und Division. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 315-319, 1923, Nr. 4. Es werden zwei Tafeln angegeben, welche im ganzen Zahlengebiet Multiplikation (ohne Interpolation) mit einer Genauigkeit von 1/2 Proz. auszuführen gestatten und nur sehr wenig (etwa je eine Druckseite) Raum einnehmen. Die Anordnung beruht darauf, daß statt der gewöhnlichen Zahlenreihe (arithmetische Folge) eine geometrisch ansteigende Folge zugrunde gelegt wird, auf die sich alle Angaben der Tabellen beziehen. Als Quotient zweier aufeinanderfolgender Zahlen wird eine n-te Wurzel aus 10 gewählt (z. B. n=230). Hieraus ergeben sich folgende Vorteile für die Multiplikation: 1. gleiche relative Genauigkeit im ganzen Zahlenbereich, 2. periodische Wiederkehr immer derselben Zahlen in den Tabellen. Das Aufschlagen der Werte geschieht in zwei Schritten. Erst wird mit Hilfe der eigentlichen Tafel ein genäherter Wert gefunden, dann mit Hilfe der "Zwischenwertzeiger", die zugleich Zeilennumerierung und Logarithmen der in diesen Zeilen stehenden Zahlen sind, der genauere Wert. Die

Wahl des Wertes √10 (1. Tafel) ermöglicht besonders einfaches weiteres Interpolieren. Dasselbe kann mit Hilfe von kleinen Doppelskalen erreicht werden, die zugleich die Zwischenwertzeiger ersetzen (2. Tafel).

H. Plaut.

Marie Lønggaard og J. P. Jacobsen. En Faldmaskine. Fysisk Tidsskr. 22, 22-30, 1924, Nr. 1. Die Verff. beschreiben eine im Prinzip der Atwoodschen Fallmaschine ähnliche, einfach herzustellende Fallmaschine, die zur Prüfung des Beschleunigungsgesetzes eine fallende Platte benutzt. — Die Platte ist an zwei Rollen, den verdickten Enden einer Walze, festgemacht. Die letztere selbst ruht an zwei in drehbaren Holzzapfen befestigten Drähten, deren Enden um die Walze herumgewickelt sind. Platte und Walze befinden sich in indifferentem Gleichgewicht; ihre Gewichte sollen sich verhalten wie  $\frac{m}{M}=\frac{r}{R-r}$ , wobei m Gewicht der Platte, M Gewicht der Walze, r Radius des mittleren Teils der Walze, R Radius der verdickten Enden. Wird das Gleichgewicht durch ein kleines Übergewicht, das an der Platte angehängt wird, gestört, so beginnt die Platte gleichmäßig beschleunigt zu fallen. Die Beschleunigung kann in bekannter Weise berechnet werden, wobei auch die "Ersatzmasse" der Walze im Schnurlauf (Trägheitsmoment) Berücksichtigung finden muß. Die Genauigkeit ist genügend. Auch das Gesetz über die Fallzeiten läßt sich nach Entfernung des Übergewichts gut demonstrieren. KÄTE CONRAD.

C. Tietze. Über die Bestimmung der Erdbeschleunigungskonstante g im physikalischen Arbeitsunterricht und einige verwandte Übungen. ZS. f. phys. Unterr. 36, 223—228, 1923, Nr. 4. Verf. benutzt hierzu die Bewegung einer Kugel, die in der Fallrinne hinabrollt und entwickelt eine Formel, mittels deren man aus dem in t-Sekunden zurückgelegten Weg s den Wert von g berechnen kann, wenn der Neigungswinkel  $\varepsilon$  und der Öffnungswinkel  $2\beta$  der Fallrinne bekannt sind. Statt der massiven Fallrinne wird zweckmäßig die Fallschiene verwendet, bei welcher der Abstand der beiden Schienen veränderlich ist und an die Stelle von  $\beta$  in der entsprechend umgeformten Gleichung für g zu treten hat. Die Vorrichtung ist noch für andere Zwecke, z. B. für den Nachweis des Satzes, daß die Endgeschwindigkeit beim Fall auf der schiefen Ebene nur von deren Höhe abhängt, zur Bestimmung von Trägheitsmomenten u. a. brauchbar.

S. Janss. Demonstration der Ausströmungsgeschwindigkeit aus engen Öffnungen. ZS. f. phys. Unterr. 36, 262, 1923, Nr. 4. Ein unten eingeschnürter Lampenzylinder ist oben durch einen doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen. Durch jede Durchbohrung ist ein gerades Glasrohr hindurchgeführt. Das eine ist mit einem Schlauchstück versehen, welches durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann, das andere ist mittels eines Schlauchstückes mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhrchen verbunden (man schmelzt die Verjüngung zu und feilt mit einer feinen Feile so viel fort, daß mit der Lupe oben eine feine Öffnung sichtbar wird). Der Lampenzylinder steht in einem mit Wasser gefüllten Standzylinder und ist in der Nähe des Pfropfens mit einer Marke versehen. Man füllt ihn durch das erste Glasrohr bis zu der Einschnürung mit dem zu untersuchenden Gas, quetscht das Schlauchende mit dem Quetschhahn zu und läßt so viel von dem Gas durch die enge Öffnung ausströmen, bis das Wasser die obere Marke erreicht hat. Der Versuch wird dann mit einem zweiten Gas wiederholt und beide Male die Ausströmungszeit gemessen. BÖTTGER.

L. C. Morrow. Slip, Friction and Stretch Tests for Leather Belting. Amer. Mach. 60, 469—471, 1924, Nr. 13. Die Bestimmung des Schlupfes erfolgt für verschiedene Lasten und Geschwindigkeiten, wobei der Riemen über zwei Riemenscheiben von gleichem Durchmesser liegt. Die getriebene ist mit einer Scheibe versehen, die eine Geisslerröhre trägt, die Antriebswelle mit einer Hochspannungsmagneto, die bei jeder Umdrehung einen Funken liefert. Infolge des Schlupfes scheint sich das Geisslerrohr entgegengesetzt der Umlaufrichtung zu drehen. Das Verhältnis dieser Tourenzahl zu der der Antriebsscheibe gibt den prozentualen Schlupf. Für die Bestimmung des Reibungskoeffizienten werden die beiden Riemenenden an zwei Federwagen befestigt und die betreffende Riemenscheibe langsam gedreht; die Größe des Umfangsbogens wird dahin entsprechend eingestellt. Der Zerreißversuch erfolgt an einer einfachen Zerreißmaschine mit Federdynamometer und Schraubenantrieb. Berndt.

Karl Rosenberg. Zur Ausbreitung von Ölhäuten auf Wasser. ZS. f. phys. Unterr. 36, 248-250, 1923, Nr. 4. Bestreut man die Oberfläche von ganz reinem Wasserleitungswasser, welches vor allem nicht mit Fettstoffen, also auch nicht mit fettigen Fingern, in Berührung gewesen sein darf, mit Bärlappsamen oder ganz feinem Korkfeilicht und taucht eine Nähnadel, an der durch Eintauchen in irgend ein Öl eine ganz dünne Ölschicht haften geblieben ist, eine kurze Zeit hindurch mit der Spitze in die bestäubte Wasserschicht, so fahren die Staubteilchen an dieser Stelle mit großer Geschwindigkeit nach allen Seiten davon, und es entsteht ein kreisrundes blankes Fenster. Die Erscheinung läßt sich mittels des Horizontalprojektionsapparates und einer Horizontalwanne objektiv sichtbar machen und dann besonders gut beobachten. Bringt man das Öl auf die unbestäubte, sorgfältig rein gehaltene Oberfläche des Wassers, so ist zunächst die Grenze zwischen der Ölhaut und dem Wasser als sehr feine schwarze Linie auf dem Projektionsschirm sichtbar. Nach wenigen Augenblicken bilden sich längs dieser Linie eine Unzahl kleiner Löcher aus, so daß ein förmlicher Lochsaum entsteht. Die Löcher werden immer größer, die Ölhaut zerreißt, und an ihre Stelle tritt eine Unzahl kleiner Fetzen. Bringt man dann auf die Wasserfläche ein zweites Öltröpfehen, so breitet sich auch dieses zu einer immer größer werdenden Kreisfläche aus, die schließlich zerreißt; jedoch erfolgen diese Vorgänge weit langsamer als auf der reinen Wasseroberfläche.

H. S. Hele-Shaw. A Stream-line Filter. Proc. Roy. Soc. London (A) 103, 556-561, 1923, Nr. 723. Vorrichtung zur Filtrierung von feinen Suspensionen unter

Druck. Das Filter besteht aus einer sehr großen Anzahl von wasserdichten zusammengepreßten Papierschichten; jede Schicht ist vorher mit einem System von zwei verschieden weiten Öffnungen durchbohrt (Durchmesser bei beiden sehr klein), so daß in der Gesamtheit ganz kleine Röhrchen entstehen.

Emil Schulze. Eine einfache Vorrichtung zur Erläuterung des Dopplerschen Prinzips. ZS. f. phys. Unterr. 36, 250-251, 1923, Nr. 4. Eine rechteckige Papptafel, auf der parallel zu den kürzeren Seiten in Abständen von etwa 1/2 cm horizontale Gerade gezogen sind, ist an zwei über Rollen laufenden Fäden, an deren anderen Enden die gleichen Gewichte  $G_1$  und  $G_2$  befestigt sind, aufgehängt, so daß ihrem Gewicht von dem von G, und G, gerade das Gleichgewicht gehalten wird. Die an einem Rahmen befestigten Rollen sind leicht drehbar, so daß die Tafel durch einen leichten Stoß von oben in gleichförmige Bewegung versetzt wird. Vor der unteren Kante der Tafel hängen zwei gleich schwere Marken M1 und M2 an den Enden eines Fadens, der über zwei in der gleichen Höhe mit den Rollenachsen in den Holzrahmen eingeschlagene Nägel gelegt ist. Wird die Tafel in Bewegung gesetzt, so passiert in einer bestimmten Zeit eine gewisse Anzahl der Parallelen die ruhenden Marken M1 und  $M_2$ . Übt man dann während dieser Bewegung an  $M_2$  einen Zug nach unten aus, so streichen vor dem abwärts sich bewegenden M2 weniger, vor dem aufwärts sich bewegenden  $M_1$  in derselben Zeit mehr Linien vorbei. Es wird ein Verfahren angegeben, um die das Dopplersche Prinzip ausdrückenden Formeln experimentell abzuleiten. BÖTTGER.

A. Stroman. Klingende Tropfen und Siedegeräusche. ZS. f. phys. Unterr. 36, 251-252, 1923, Nr. 4. Verf. beschreibt Versuche, aus denen hervorgeht, daß die Töne, welche entstehen, wenn aus einem Wasserhahn langsam Wasser in ein darunter stehendes mit Wasser gefülltes Gefäß tropft, von der mitgerissenen Luft hervorgebracht werden, und daß sie unterhalb der Wasseroberfläche entstehen. Wird eine etwa 5 mm weite verjüngte Röhre an dem weiten Ende mit dem Finger verschlossen, dann mit dem verjüngten Ende voran in ein Gefäß mit Wasser getaucht und unter Wasser umgekehrt, so kann man durch vorsichtige Lockerung des Fingers eine Luftblase auf der Spitze der Röhre hervorrufen, die birnenförmig gestaltet ist, und bei deren Loslösen von der Röhre ein leiser Knall vernehmbar ist. Durch die Wirkung der Oberflächenspannung strebt die Blase in dem Augenblick, in dem sie sich loslöst, danach, Kugelgestalt anzunehmen, wodurch namentlich bei kleinen Blasen infolge der größeren Oberflächenspannung eine Luftverdichtung entsteht, der dann eine Luftverdünnung folgt. Auf gleiche Weise entstehen Töne, wenn Steinchen in das Wasser fallen, infolge der sich aus der mitgerissenen Luft bildenden Blasen. Auch das Siedegeräusch ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

H. Hermann. Zur Ausführung des Holtzschen Versuchs über die dielektrische Durchlässigkeit. ZS. f. phys. Unterr. 36, 258—260, 1923, Nr. 4. Verf. hat sich zur Demonstration der Zunahme der elektrischen Verteilung beim Einschieben eines Dielektrikums zwischen die Platten eines Kondensators mit Vorteil des Noackschen Plattenkondensators (Sonderheft II der ZS. f. phys. u. chem. Unterr.) bedient und schildert das dabei angewendete Verfahren, welches auch zur zahlenmäßigen Ermittlung der Durchlässigkeit der einzelnen Dielektrika benutzt werden kann. Böttger.

Hanns Dollinger. Neue Experimente zur Thermionik. ZS. f. phys. Unterr. 36, 242—244, 1923, Nr. 4. Zwischen zwei in Fußklemmen befestigten dicken Kupferdrähten ist ein Stück Platin- oder Eisendraht befestigt und so gebogen, daß das Drahtstück die Kugel eines Elektroskops im Abstand von etwa 5 mm umschließt. Das

Elektroskop wird negativ geladen und der Platindraht elektrisch durch Gleichstrom bis zur eben beginnenden Dunkelrotglut erhitzt. Das Elektroskop wird dann sogleich entladen. Wird der Draht dann bis zur Gelb - oder Weißglut erhitzt, so wird auch das + geladene Elektroskop entladen, wenn man es unter den bereits gelb glühenden Draht schiebt. Bringt man zwischen Elektroskop und Glühdraht ein Gitter aus dünnem Messingdraht (80 Maschen auf 1 qcm), welches mit einem zweiten Elektroskop leitend verbunden ist und lädt das erste Elektroskop stark +, so zeigt das zweite + Influenzladung, und der eben bis zur beginnenden Dunkelrotglut erhitzte Draht bewirkt keine Veränderung der Ladungen der beiden Elektroskope. War Elektroskop I dagegen negativ geladen, so fallen die Blättchen von II vollständig zusammen, die von I vermindern die Divergenz. Wird nach dem Ausschalten des Glühdrahtes I von II entfernt, so divergieren die Blättchen von II mit + Elektrizität. Ist der Draht weißglühend, so zeigt II bei + Ladung von I nach Trennung der beiden Elektroskope deutlich negative Ladung, weil der Glühdraht jetzt auch negative Ionen entsendet. Bei negativer Ladung von I ist II + geladen, wenn auch schwach, weil der weißglühende Draht auch + Ionen entsendet, wenn auch weniger als - Ionen. Die Versuche werden so abgeändert, daß sie mehr der Anordnung der wirksamen Teile in der Elektronenröhre entsprechen; man kann so den Vorgang in dieser Röhre in der freien Luft nachahmen.

Th. Wulf. Über eine Vorrichtung zur Sichtbarmachung der Bahnen von Alphateilchen nach Wilson. ZS. f. phys. Unterr. 36, 245-248, 1923, Nr. 4. Zwei zweihalsige Wulffsche Flaschen sind unter sich durch ein zweischenkliges Heberrohr verbunden; der zweite Tubus der einen ist durch einen Dreiweghahn mit einer Wasserstrahlpumpe, der zweite Tubus der zweiten durch einen Hahn mit weiter Bohrung mit der Kondensationskammer, die aus einer Literflasche durch Absprengung des Bodens und Aufkitten einer Glasplatte hergestellt wurde, verbunden. Die mit der Kondensationskammer in Verbindung stehende Flasche ist zum größten Teil mit Wasser gefüllt, von dem ein Teil durch die Wirkung der Wasserstrahlpumpe in die zweite Wulffsche Flasche gesaugt wird, so daß ein luftverdünnter Raum entsteht, in den die Luft aus der Kondensationskammer hineinstürzt, sobald der verbindende Hahn geöffnet wird. Um dabei Wirbelbewegungen in dem Teil der Kondensationskammer zu vermeiden, in dem die Bahnen der α-Teilchen beobachtet werden sollen, ist eine vertikale Metallplatte angebracht, deren Durchmesser nur wenige Millimeter kleiner ist als derjenige der Kammer. Auf dieser geschwärzten Platte heben sich außerdem die Bahnen gut ab. Die a-Teilchen werden von einer mit Radiumsulfat versehenen Nadel ausgesandt. Radiumbromid und -chlorid sind unbrauchbar, weil diese Salze in der feuchten Luft der Kammer bald verschwinden. Wegen der näheren Einrichtung des Apparates, namentlich der Art und Weise, wie das elektrische Feld angelegt wird, muß auf die Abhandlung verwiesen werden. Den kompliziertesten Teil, die Kondensationskammer, sowie die Nadeln mit Radiumsulfat liefert, ebenso wie den fertigen BÖTTGER. Apparat, die Firma Leybolds Nachf. in Köln.

W. Möller. Über selbstgefertigte Geräte zur Demonstration elektrischer Schwingungen mit Anwendung auf den Blitzableiter. ZS. f. phys. Unterr. 36, 233—242, 1923, Nr. 4. Verf. hat in dem Handfertigkeitsunterricht von Schülern der UIII bis OII Seibtsche Strahlspulen und Abstimmspulen anfertigen lassen und beschreibt diese sowie das bei ihrer Anfertigung benutzte Verfahren. Die Spulen werden zur Einführung in das Verständnis der drahtlosen abgestimmten Wellentelegraphie verwendet. Die hierzu vom Verf. ausgeführten Grundversuche nebstakustischen Parallelversuchen werden geschildert, ferner Teslaversuche mit den Strahl-

spulen und Versuche zur Demonstration der Wirkung einer Seibtschen Strahlspule auf eine andere, sowie der Braunschen Empfängerschaltung. Weiter teilt Verf. Versuche über die Impedanz mit und weist auf die Bedeutung der Impedanz für die richtige Konstruktion des Blitzableiters hin.

- P. Hanck. Über die Vorführung der an dicken Blättchen auftretenden Interferenzerscheinungen. ZS. f. phys. Unterr. 36, 252-254, 1923, Nr. 4. Um die Interferenz an dicken Platten zu demonstrieren, benutzt der Verf. die zwischen zwei Spiegelglaspatten oder zwischen zwei dicken Glasplatten, wie sie bei den Stecknadelversuchen zur Brechung des Lichtes benutzt werden, eingeschlossene Luftlamelle. Die sorgfältig gereinigten Glasplatten werden aufeinandergelegt und an dem einen Ende durch eine Klemme zusammengepreßt. Die Platten sind für den Versuch brauchbar, wenn sie im Natriumlicht möglichst einander parallele Linien im Abstand von 3 bis 5 mm zeigen. Zur objektiven Darstellung der Erscheinung läßt man durch eine 3 × 4 cm große Blende das Licht eines Projektionsapparates unter 450 auf die Glasplatten fallen und bringt in den Gang der reflektierten Strahlen Spalt und Objektiv des Projektionsapparates so, daß auf einem Schirm ein scharfes Bild des Spaltes entsteht, welches man durch ein geradsichtiges Prisma zu einem Spektrum verbreitert. In dem Spektrum erscheinen dann schwarze Streifen, die deutlicher werden, wenn man zwischen Glasplatten und Prisma noch eine Sammellinse von nicht zu großer Brennweite anbringt, die man in der Richtung des Strahlenganges und senkrecht zu ihm verschiebt. Auch Seifenlamellen, an denen das Licht reflektiert wird, sind für den Versuch gut geeignet.
- L. G. Dresler. Om nogle Aendringer ved Forsøget med Whitings Rør. Fysisk Tidsskr. 22, 31-36, 1924, Nr. 1. Der Verf. beschreibt einen Apparat für einen einfachen Freihandversuch - geeignet für physikalische Schülerübungen - zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents aus der Umsetzung von bekannter potentieller Energie in Wärmeenergie. Der Apparat besteht aus zwei unten geschlossenen Pappröhren, einer äußeren 56 cm langen von 7 mm Wandstärke und einer inneren 52 cm langen von 2,5 cm Wandstärke, beide getrennt durch eine wärmeisolierende Watteschicht von rund 15 mm Dicke und oben durch einen Korkpfropfen geschlossen. In den unteren Teil des Innern sind 4,25 kg Schrot Nr. 8 (Durchmesser 1,82 mm) gebracht. Darüber bleibt eine Fallhöhe von 29 cm frei. — Ist die Temperatur am Boden des Rohres mit Sicherheit festgestellt, wendet man den lotrecht zwischen den beiden Handflächen gehaltenen Apparat sechsmal hin und her, bringt ein Thermometer ein und liest nach einigen Minuten die Temperatur am Boden wieder ab. Man wiederholt den Versuch mehrmals, wobei darauf zu achten ist, daß das Schrot mit einem scharfen Klang ohne Rasseln fällt, wozu einige Übung gehört. Aus den beobachteten Temperaturdifferenzen wird das Wärmeäquivalent berechnet. Vier Versuche (zwei vom Verf., zwei von ungeübten Schülern ausgeführt) ergaben die Werte 426,5, 426,5, 429,6 und 420,3.

Alfred Wenzel. Ein einfacher Schwungmaschinenaufsatz zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents. ZS. f. phys. Unterr. 36, 254—256, 1923, Nr. 4. Auf der Achse der Schwungmaschine wird ein ausgebohrter Messingzylinder festgeschraubt, in dem unverschiebbar ein Holzzylinder steckt, der seinerseits mit einem zweiten ausgebohrten Messingzylinder fest verbunden ist. Dieser dreht sich in einer Ausbohrung eines Messingvollzylinders von 7 cm Höhe und 5,6 cm Durchmesser. Die beim Drehen der Schwungmaschine entstehende Reibung wird in Wärme verwandelt, deren Betrag sich aus der Temperaturerhöhung einer geringen Menge Quecksilber, die in einer zweiten seitlich von der Achse befindlichen Bohrung des Vollzylinders

enthalten ist, der spezifischen Wärme des Messings und dem Gewicht des oberen Hohl- und des Vollzylinders berechnen läßt. Andererseits kann die geleistete Arbeit aus der mittels einer Federwage gemessenen Kraftwirkung auf den Vollzylinder, seinem Radius und der Zahl der stattgefundenen Umdrehungen berechnet werden. Das Mittel der Versuchsergebnisse ist mit einem Fehler von 2 Proz. behaftet. Böttger.

A. Glogger. Die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes als Schülerübung. ZS. f. phys. Unterr. 36, 256—258, 1923, Nr. 4. Eine nach Art des Pronyschen Zaumes gebaute Vorrichtung, die aus zwei Korksegmenten besteht, welche an zwei mittels Holzschrauben miteinander verbundenen Brettchen befestigt sind, und sich mittels eines als Kurbel dienenden Drahtes um eine in der Mitte befindliche zylindrische Bohrung drehen läßt, wird mit dieser Bohrung um das zylindrische Gefäß eines Thermometers gelegt und die nach n Umdrehungen entwickelte Wärmemenge mittels des Wasserwertes des Thermometergefäßes  $\delta=0.46$ . V cal (V ist das Volumen des Gefäßes) berechnet. Andererseits läßt sich die geleistete Arbeit aus der Spannung einer Feder von bekannter Kraftkonstante (vgl. die Abbildung der Versuchsanordnung) berechnen.

Berlage. Ein mechanisches Hilfsmodell für den Carnotschen Kreisprozeß. ZS. f. phys. Unterr. 36, 229—233, 1923, Nr. 4. Verf. beschreibt eine leicht herstellbare mechanische Vorrichtung, bei welcher die isothermen und die adiabatischen Volumenänderungen des Carnotschen Kreisprozesses durch die langsame und die rasche Entspannung und Spannung von zwei Federn ersetzt werden, deren Federkonstanten sich wie 1:2 verhalten. Die Vorrichtung dient gleichzeitig zur Veranschaulichung des Begriffs des umkehrbaren Prozesses. Ihre Einrichtung und Handhabung läßt sich ohne die beigegebene Zeichnung nicht schildern.

A. Snow. Attaching silver thimbles to the ends of glass tubes. Journ. Scient. Instr. 1, 126, 1924, Nr. 4. Es wird ein Verfahren angegeben, um an das Ende einer Glasröhre ein fingerhutförmig gestaltetes Silberblech mittels einer Zwischenschicht aus Platin, die aus dem "flüssigen Platin" des Handels hergestellt wird, anzuschmelzen. Derartige Röhren werden vom National Physical Laboratory zur Bestimmung des Taupunktes der Luft benutzt, wobei wie im Daniellschen Hygrometer die Abkühlung durch das Verdampfen von Äther bewirkt wird.

A. C. Egerton and W. B. Lee. Some Density Determinations. Proc. Roy. Soc. London (A) 103, 487-499, 1923, Nr. 722. Die Auftriebsmethode zur Bestimmung von Dichten wird von Verff. verbessert durch Benutzung von organischen Flüssigkeiten, welche Luftblasenschwierigkeiten und Feuchtwerden verhindern und das Gewicht der substituierten Flüssigkeit vergrößern. Die Dichte von metallischem Cd und Pb wurde nach dieser Methode bestimmt, wobei das Metall in zylindrischer Form als Senkkörper, ein sehr feiner Al-Draht als Aufhängefaden und CCl4 und besonders Äthylendibromid als Flüssigkeiten dienten. Letztere wurden durch mehrmalige Destillation sorgfältig gereinigt, ihre Dichte mittels Pyknometers zur fünften Dezimale genau bestimmt: CCl<sub>4</sub> Siedepunkt 76,7°  $\pm$  0,1°,  $D_4^{15,68}$  2,188632;  $C_2H_4Br_2$  Siedepunkt 136,65 ± 0,10, D<sub>4</sub><sup>15,67</sup> 1,60258. Die Metalle wurden geschmolzen, filtriert und, um sie von den absorbierten Gasen zu befreien, im Vakuum längere Zeit erhitzt. Die Dichte der Metalle ist unabhängig von ihrer Vorgeschichte. Dichte von Pb war 11,3437 bei 20°, Fehler 1/100,000. Die Dichte des Uran-Pb würde einem Atomgewicht von 206,26 entsprechen. Dichtebestimmungen einer kleinen Probe von Cd stimmen bis 1/20000 überein: D<sup>16,8</sup> 8,6435 bis 8,6557. BOHNER.

### 2. Allgemeine Grundlagen der Physik.

K. Vogtherr. Über Aberration und Michelsonversuch. Astron. Nachr. 217, 381-395, 1922, Nr. 5203. Ein Versuch, wie sie ja jetzt in der Luft liegen, die Krisis, in die die Äthertheorie durch die Widersprüche zwischen 1. Aberration, 2. Michelsonversuch, 3. Nichteintreten der "Eigenaberration" bei spektroskopischen Doppelsternen geraten ist, ohne die Kunstgriffe der Relativitätstheorie zu lösen. Wie alle anderen, so führt auch dieser Versuch zu einem Kompromiß. 1. und 3. sprechen für ruhenden, 2. für mitgeführten Äther. Andererseits läßt sich 1. am leichtesten durch die Emissionstheorie erklären, 2. widerspricht ihr nicht (abgesehen von der Methodik), dagegen ist 3. damit unvereinbar. Die Lösung des Verf. ist die, welche wohl allen ähnlich strebenden Forschern vorschwebt: Die Lichtfortpflanzung entspricht im allgemeinen der gewöhnlichen Undulationstheorie, die emissiven Züge im Charakter der Lichtausbreitung rühren von der dem Lichte infolge seines Energiegehaltes innewohnenden Trägheit her. Denkt man sich ein Gebiet im Äther, innerhalb dessen die einzelnen Teile desselben keine Relativbewegungen ausführen, so entspricht die Lichtfortpflanzung ohne weiteres der klassischen Undulationstheorie. Gelangt ietzt das Licht in ein anderes bewegtes Äthergebiet, so paßt es sich nicht undulatorisch instantan dem neuen Bewegungszustand seines Trägers an, sondern bewegt sich infolge seiner Trägheit zunächst noch genau so weiter wie bisher, um erst allmählich durch "transversale Reibung" in einen solchen Bewegungszustand überführt zu werden, wie wenn es von einer relativ zum zweiten Äthergebiet ruhenden Lichtquelle herrührte. Nimmt man den Äther im interstellaren Raume ruhend an, während jeder Himmelskörper, z. B. die Erde, in nächster Umgebung den Äther mit sich führt, das vom Himmelskörper beeinflußte Gebiet jedoch so klein ist, daß innerhalb desselben die Trägheitswirkungen des Lichtes noch nicht wesentlich abgebremst werden können, so sind 1. und 2. ohne weiteres im Einklang, aber auch 3. ist durch analoge Überlegungen erklärt. Ob analog der "transversalen" auch eine "longitudinale" Mitführung angenommen werden muß, darüber sagen die Erfahrungen noch nichts aus. Wenn die Vorstellungen richtig sind, wird man einen Unterschied zwischen irdischem und stellarem Lichte zu erwarten haben, der sich experimentell nachweisen läßt. Der Verf. macht auch Vorschläge für eine solche Prüfung unter Hinweis auf Lenards Vorstellungen und Diskussion früher bereits angestellter Versuche. Indes haben alle bisher angegebenen Experimente das Mißliche, daß ihre Deutung davon abhängt, wie man sich das Zustandekommen der "transversalen Reibung" vorstellt. A. v. BRUNN.

F. Hayn. Aberration und Michelsonversuch. Astron. Nachr. 218, 11—12, 1923, Nr. 5209. Der Verf. konstatiert zunächst, daß unsere Erfahrungen über die Aberration der Fixsterne und Planeten der Annahme, daß die ganze Erscheinung nur von der Relativbewegung des strahlenden Gestirns und des Beobachters abhängen, nicht entgegenstehen, nur daß sich eben bei den Fixsternen der von der Relativbewegung Sonne—Fixstern herrührende Betrag als konstant auf den Ort wirft. Bei den Planeten berücksichtigt man die Relativbewegung Erde—Planet dadurch, daß man zwar zunächst die ganze Fixsternaberration an den Ort anbringt, diesen Fehler aber durch die Anbringung der Lichtzeit nachträglich wieder korrigiert. Das ist zwar streng genommen nicht identisch mit der Berechnung der Aberration aus der reinen Relativbewegung, aber innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit stimmen beide Auffassungen überein. Die Wirkung der Aberration auf die Monde der äußeren

Planeten, sowie die Widersprüche, welche die spektroskopischen Doppelsterne gegen die Auffassung zeigen, daß die Erscheinung nur von der Relativbewegung von Beobachter und Lichtquelle abhängt, läßt der Verf. unerörtert.

A. v. Brunn.

- J. Wodetzky. Über Lichtstrahlenkrümmung, Spektrallinienverschiebung und Krümmungsradius des Universums im Anschluß an Poisson. Astron. Nachr. 217, 397-403, 1923, Nr. 5204. Der Verf. behandelt die Lichtbewegung so, als ob sie in einem korpuskular emissiven Vorgange bestände. Nimmt man dann an, die Geschwindigkeit der Lichtteilchen sei im Unendlichen immer konstant  $V_{\infty}=c,$  so berechnet sich die örtliche Geschwindigkeit einfach aus dem Energiesatz und ist stets ≥ c. Für die Krümmung eines an der Sonnenoberfläche vorbeigehenden Strahles findet sich natürlich der bekannte Betrag gleich der Hälfte des Einsteineffektes, Nimmt man ferner an, daß die Emissionsgeschwindigkeit an der Oberfläche irgend eines Strahlers stets automatisch so reguliert ist, daß  $V_{\infty}=c$  herauskommt, andererseits die Frequenz als konstant, so gelangt man zu einer Rot- oder Violettverschiebung, je nachdem das Gravitationspotential an der Herkunftsstelle größer oder kleiner ist als am Beobachtungsort. Der Verf. untersucht dann weiter den Einfluß, den das gesamte Fixsternsystem durch seine Gravitationswirkung auf die Lichtbewegung ausübt. Die Voraussetzungen sind hier aber so unsicher, vielfach geradezu unklar, daß entsprechend auch die Folgerungen höchst anfechtbar werden; zudem entfernt sich dabei der Verf. so weit von den zurzeit noch allgemein anerkannten Grundlagen der Lichttheorie, daß ein genaueres Eingehen zu weit führen würde.
- J. Weber. Über Rotverschiebung auf dem Sirius. Astron. Nachr. 217, 341—342, 1922, Nr. 5200. Der Verf. leitet aus Masse und Durchmesser des Sirius den Einsteinschen Rotverschiebungseffekt auf dessen Oberfläche ab und findet ihn, als Geschwindigkeit im Visionsradius gedeutet, gleich 1,08 km in guter Übereinstimmung mit der Differenz der Geschwindigkeiten im Visionsradius, wie man sie einerseits aus direkten spektroskopischen Messungen, andererseits aus der Zugehörigkeit zum Ursastrom erhält.

  A. v. Brunn.
- **J. A. Schouten.** Over een niet symmetrische affiene veldtheorie. Physica 3, 365—370, 1923, Nr. 12. In den neueren Versuchen, die Gravitationstheorie zu verallgemeinern, wählt man als Ausgangspunkt die infinitesimale Parallelverschiebung eines Vektors an Stelle der Maßbestimmung durch das Linienelement. Das kovariante bzw. kontravariante Differential eines Vektors  $v^{\nu}$  bzw.  $w_{\lambda}$  (die bei einer Parallelverschiebung verschwinden) wird eingeführt durch die Gleichungen:

$$\begin{split} \delta \, v^\nu &= \, d \, v^\nu + \Gamma_{\lambda \, \mu}^{\ \nu} \, v^\lambda \, d \, x^\mu \\ \delta \, w_\lambda &= d w_\lambda - \Gamma_{\lambda \, \mu}^{\prime \, \nu} \, w_\nu \, \, d \, x^\mu \end{split}$$

(im Original fehlerhaft angegeben — der Ref.). Es können hierbei die Größen  $\Gamma^{\nu}_{\lambda \mu}$  und  $\Gamma^{'\nu}_{\lambda \mu}$  als  $2\,n^3$  vollständig willkürliche Parameter aufgefaßt werden. Fordert man, daß der Skalar  $v^{\lambda}\,w_{\lambda}$  bei einer Parallelverschiebung unverändert bleiben soll, so muß sein:  $\Gamma^{\nu}_{\lambda \mu} = \Gamma^{'\nu}_{\lambda \mu}$ . Innerhalb dieser "verschiebungsinvarianten Übertragungen" entsteht eine noch weitergehende Spezialisierung, wenn man Symmetrie in  $\lambda$ ,  $\mu$  verlangt:  $\Gamma^{\nu}_{\lambda \mu} = \Gamma^{\nu}_{\mu \lambda}$ . Die Untersuchungen Eddingtons und Einsteins (vgl. diese Ber. 4, 1153, 1923) setzen diese symmetrische Übertragung voraus. Verf. läßt diese Voraussetzung fallen und macht für den antisymmetrischen Teil der  $\Gamma^{\nu}_{\lambda \mu}$  folgenden Ansatz:

$${}^{1/2} (\Gamma^{\nu}_{\lambda\mu} - \Gamma^{\nu}_{\mu\lambda}) = {}^{1/2} (S_{\lambda} A^{\nu}_{\mu} - S_{\mu} A^{\nu}_{\lambda}) \dots \dots \dots (3)$$

wobei  $A^{\nu}_{\lambda}$  den gewöhnlich mit  $\delta^{\nu}_{\lambda}$  bezeichneten gemischten Einheitstensor bedeutet. Im übrigen lehnt er sich an die soeben zitierten Ausführungen Einsteins an. Als Wirkungsdichte des Variationsprinzips wählt er den allgemeinen Ausdruck:

$$\delta = H \sqrt{-|R_{\mu\lambda}|},$$

wobei H eine Funktion von  $G_{\mu\lambda}$  und  $F_{\mu\lambda}$  sei, falls  $G_{\mu\lambda}$  den symmetrischen,  $F_{\mu\lambda}$  den antisymmetrischen Teil des Krümmungstensors  $R_{\mu\lambda}$  bezeichnet. Die Ausführung des Variationsprinzips ergibt Gleichungen, die sich von denen Einsteins nur durch Auftreten des Potentialvektors  $S_{\lambda}$  unterscheiden. Für den elektromagnetischen Tensor erhalten wir:

 $F_{\mu\lambda} = \frac{1}{6} \left( \frac{\partial i_{\lambda}}{\partial x_{\mu}} - \frac{\partial i_{\mu}}{\partial x_{\lambda}} \right) - \left( \frac{\partial S_{\lambda}}{\partial x_{\mu}} - \frac{\partial S_{\mu}}{\partial x_{\lambda}} \right) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (III)$ 

Damit wird die bei Einstein auftretende Schwierigkeit behoben, daß an Stellen, wo die Stromdichte 0 ist, das elektrische und magnetische Feld verschwindet. Hingegen tritt eine andere Schwierigkeit auf. Die Variation der  $S_{\lambda}$  ergibt die Gleichung:

$$i^{\nu}=0$$
 . . . . . . . . . . . . . . . . (II)

also Verschwinden des Stromvektors.  $S_{\lambda}$  darf somit nicht überall variiert werden. Verf. glaubt dieser Schwierigkeit entgehen zu können, wenn man den vereinfachenden Ansatz (3) fallen läßt. Eine andere Schwierigkeit besteht darin, daß der Potentialvektor  $S_{\lambda}$ , der physikalisch nur bis auf einen Gradientvektor bestimmbar ist, hier als vollkommen bestimmte Größe auftritt. Diese Schwierigkeit könnte überwunden werden, wenn man zu der noch allgemeineren "nicht verschiebungsinvarianten Übertragung" übergehen würde.

Victor Henri. Structure des molécules et spectres d'absorption des corps à l'état de vapeur. C. R. 177, 1037—1040, 1923, Nr. 21. [S. 935.] KAUFFMANN.

J. Duclaux. La valence chimique et le rayonnement lumineux. I. Règle de Pictet-Trouton. Journ. chim. phys. 20, 403-410, 1923, Nr. 4. Das Studium der Regel von Pictet-Trouton hat gezeigt, daß der Wert des Quotienten Q/T (Q molekulare Verdampfungswärme, Tabsolute Temperatur) bei assoziierten Flüssigkeiten höher und bei solchen, welche polymerisierte Dämpfe liefern, niederer ist als im Diese Variationen werden vom Verf. in dem Sinne ausgelegt, daß die Verdampfung im Zerreißen von Bändern (oder Valenzen) besteht, welche die Moleküle miteinander in der Flüssigkeit vereinen. Diese Bänder sind zählbar, und jedes verlangt zu seiner Aufhebung ein endliches und bestimmtes Energiequantum; auf die Verdampfung wird also der Begriff der Quanten angewandt. Die jedem Molekül entsprechende Anzahl Bänder ist eine sehr einfache ganze Zahl, die mit der Temperatur sich ändert. Die Entropie ändert sich bei der Verdampfung in diskontinuierlichen Elementen, deren Größenordnung aus dem Wert des Pictet-Troutonschen Quotienten vom Verf. berechnet und zu 1.10-15 Erg pro Molekül angegeben wird. In der Fortsetzung seiner Arbeit wird der Verf. die Universalität dieses Entropieelements und dessen Beziehung zum Planckschen Faktor h zeigen.

#### 3. Mechanik.

E. L. Nicolai. Stabilitätsprobleme der Elastizitätstheorie. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 227—229, 1923, Nr. 3. Zu dem Bericht von Hencky, Band 2, S. 292—299, wird hier ein Nachtrag gegeben, der sich auf einige von Nicolai selbst herrührende Resultate über die Stabilitätsgrenzen eines radial gedrückten Kreisbogens bezieht. Berücksichtigt wird dabei sowohl der Fall der räumlichen wie der nur ebenen Verzerrung sowohl beim geschlossenen Kreisring wie beim offenen Bogen.

W. Alexandrow. Über den Maxwellschen Satz der technischen Elastizitätstheorie. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3. 234—235, 1923, Nr. 3. Für den bekannten Satz von Maxwell über die sogenannte Gegenseitigkeit der Verschiebung, dessen Quelle die Symmetrie der Greenschen Funktion der maßgebenden Differentialgleichung ist, wird hier eine ganz kurze Ableitung gegeben, die nicht alle Einzelheiten der Elastizitätstheorie benutzt.

Friedrich Schilling. Über die Böschungsflächen mit Kegelschnitten als Basiskurven. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 197-217, 1923, Nr. 3. Die Untersuchung knüpft an die experimentelle Arbeit von Auerbach an: Die Gleichgewichtsfiguren pulverförmiger Massen (Ann. d. Phys. 1901). Hier handelt es sich im wesentlichen um die Oberflächen von Sandmassen, die über einem horizontalen Flächenstück sich aufschütten lassen. Im Gegensatz hierzu bezeichnet man als Annäherung an die wirklichen Verhältnisse in der Geometrie als Böschungsflächen solche Flächen, deren Tangentialebenen stets denselben Neigungswinkel & gegen die wagerechte Ebene besitzen. - In der vorliegenden Arbeit werden nun nach einer kurzen Zusammenstellung der allen Böschungsflächen gemeinsamen Eigenschaften, insbesondere die Böschungsflächen mit einer horizontalen Ellipse, Hyperbel oder Parabel behandelt, die auch durch Abbildungen von ausgeführten Fadenmodellen diesen Flächen, sowie durch eine größere Zahl sorgfältig ausgeführter Figuren der geometrischen Verhältnisse der Anschauung nahe gebracht werden. Von den Eigenschaften der Böschungsflächen, z. B. für die Ellipse, seien insbesondere die Diskussion der Rückkehrkante, einer Raumkurve 12. Ordnung, ferner die Untersuchung der Horizontalschnitte erwähnt, die auf die Ebene der Basisellipse projiziert Äquidistanten von letzterer sind. Von besonderem Interesse ist nun aber die Übertragung der Betrachtungen in das duale Gebiet durch Anwendung der Polarenverwandtschaft bezüglich der Einheitskugel. Der Gesamtheit der Tangentialebenen der Fläche, d. h. der Oskulationsebenen ihrer Rückkehrkante, entspricht dann als geometrischer Ort der entsprechenden Pole eine bestimmte Raumkurve vierter Ordnung, die sich als Schnitt eines Rotationskegels und eines elliptischen Zylinders mit gemeinsamer Achse ergibt. Diese Raumkurve, welche dann vollständig die Böschungsfläche hinsichtlich der Aufstellung ihrer Eigenschaften zu ersetzen vermag, ist ersichtlich viel einfacher zu überblicken, wodurch eine wesentliche Vereinfachung der ganzen Darstellung zugleich mit großer Anschaulichkeit der Verhältnisse erzielt wird. Den vier Kegeln zweiter Ordnung, die bekanntlich durch die Raumkurve vierter Ordnung hindurchgehen, entsprechen z. B. vier Kegelschnitte als Doppelkurven der Böschungsfläche. Und wie ferner durch die Raumkurve ein ganzes Büschel von Flächen zweiter Ordnung hindurchgeht, ist die Fläche zugleich Böschungsfläche für ein Büschel von einbeschriebenen Flächen zweiten Grades. - Die Böschungsflächen der Parabel insbesondere verdienen deswegen besonderes Interesse, weil ihre Verhältnisse natürlich wesentlich einfacher sind. SCHILLING. doch z. B. die Rückkehrkante nur von der sechsten Ordnung.

Heinrich Hencky. Über einige statisch bestimmte Fälle des Gleichgewichts in plastischen Körpern. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 241—251, 1923, Nr. 4. Unter Annahme der St. Venantschen Plastizitätsbedingung, wonach die maximalen Schubspannungen für den Eintritt des plastischen Zustandes maßgebend sein sollen, lassen sich für das bei ebenen und rotationssymmetrischen Problemen mögliche Orthogonalsystem der Gleitlinien einige Sätze aufstellen, die zur Konstruktion bzw. angenäherten Berechnung der Gleitlinien führen können. Der Spannungszustand läßt sich dann durch numerische oder graphische Integration längs einer Gleitlinie in einfacher Weise finden. — Für das räumliche Problem des eindringenden Stempels erhält man auf diese Weise mit Vernachlässigung von Reibung angenähert für das Verhältnis der Fließgrenze des Materials zum mittleren Druck etwa 0,35, während die Kugeldruckprobe etwa 0,22 fordert.

Ernst Schmidt. Über Entstehung und Dämpfung von Fundamentschwingungen. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 161-181, 1923, Nr. 3. Die Arbeit enthält eine theoretische Untersuchung der Schwingungen, welche von Maschinen mit unausgeglichenen Massen auf das Fundament übertragen werden, bei Beschränkung auf rein periodische Vorgänge und unter Verwendung der in der Wechselstromtechnik üblichen Darstellung oszillierender Größen durch ebene Vektoren und komplexe Zahlen. Es wird zunächst gezeigt, wie man die Schwingungen von frei beweglichen, also vom Fundament gelösten Maschinen aus ihren Massen, Trägheitsmomenten und ihrem Drall berechnen kann. Dann werden die Eigenschaften des Fundamentes untersucht; es ergibt sich, daß jedes Fundament gekennzeichnet ist durch das Verhältnis der einwirkenden oszillierenden Kraft zur hervorgerufenen Schwingung nach Größe und Phase. Die Abhängigkeit dieser Beziehung von der Frequenz der Schwingungen wird als Fundamentfunktion bezeichnet. Ist die Fundamentfunktion für alle Freiheitsgrade bekannt, so sind damit die für den Schwingungsvorgang wesentlichen Eigenschaften des Fundamentes vollständig beschrieben. An einem Beispiel, dem an den Enden nachgiebig gelagerten Balken, werden unter gewissen Voraussetzungen für die Art der Einspannung die Fundamentfunktionen für alle Freiheitsgrade berechnet und für spezielle Fälle graphisch dargestellt. Dann wird der Einfluß dämpfender Unterlagen auf den Schwingungsvorgang untersucht. Ihre Wirkung kann einerseits die einer vollkommen elastischen Feder sein, die Energie in umkehrbarer Weise aufspeichert, andererseits kann aber auch eine nicht umkehrbare Absorption der Energie durch Umwandlung in Wärme eintreten. Als Maß der Wirkung kann man das Verhältnis der erzeugten Formänderung zur einwirkenden Kraft, das wird als "Weichheit" bezeichnet, benutzen. Hat das Material eine Energie absorbierende Wirkung, so eilt die Formänderung der Kraft in der Phase nach. Die Untersuchungen zeigen, wie der Schwingungsvorgang berechnet werden kann, wenn gegeben sind: 1. die schwingungserzeugenden Kräfte, 2. die Massenverteilung und der Drall der Maschine, 3. die Fundamentfunktion, 4. die Weichheit der dämpfenden Unterlagen. ERNST SCHMIDT.

L. C. Morrow. Slip, Friction and Stretch Tests for Leather Belting. Amer. Mach. 60, 469-471, 1924, Nr. 13. [S. 867.]

Karl Krug. Härtebestimmung von Schleifmaterialien. Werkstattstechn. 18, 216-217, 1924, Nr. 7.

Mindt. Erwiderung. Ebenda S. 217. Krug wendet gegen die Versuche von Mindt ein, daß eine Reihe von Umständen nicht genügend berücksichtigt sind. Für den praktischen Gebrauch, bei welchem das Schleifmittel in gebundener Form angreift,

muß der Schnittvorgang am Korn unter Verwendung verschiedener Werkstoffe planmäßig untersucht werden. Ferner bezweifelt er, daß Volomit härter als Diamant ist. — Mindt erwidert, daß seine Versuche ausdrücklich auf lose Schleifmittel beschränkt waren, und hebt die Vorteile von Glas als Vergleichsstoff hervor. Die Härte des Volomits ist auch durch andere Erfahrungen bestätigt.

S. Lees. On a proposed Empirical Equation of State for Fluids. Phil. Mag. (6) 47, 431—446, 1924, Nr. 278, Februar. Es wird versucht, eine neue Zustandsgleichung abzuleiten, die die bisherigen Versuchsergebnisse besser darzustellen vermag als die früher von van der Waals, Clausius, Dieterici und anderen vorgeschlagenen Gleichungen. Unter den Annahmen, daß bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken, d. h. also bei großen spezifischen Volumina die Gleichung sich asymptotisch der Gleichung für ideale Gase pV = RT nähert und zweitens bei großen Drucken und tiefen Temperaturen das Volumen V einem Grenzwert b zustrebt, welcher identisch ist mit dem Volumen der Flüssigkeit im festen Zustande, gilt als Normaltypus für die Zustandsgleichung die Form:

$$[p + \Phi(p, V, T].(V - b) = RT,$$

in der nunmehr die Funktion  $\Phi\left(p,\,V,\,T\right)$  näher zu bestimmen ist. Die ausführliche Entwicklung führt zur Gleichung

$$\left[ p + \frac{a \cdot p^{1/3}}{T \cdot V^{5/3}} \right] \cdot (V - b) = R T.$$

Dieser Gleichung entspricht in reduzierten Koordinaten:

$$\left[\pi + \frac{4(\pi\nu)^{1/3}}{\Theta\nu^2}\right]\left(r - \frac{1}{4}\right) = \frac{15\Theta}{4}.$$

Die Haupteigenschaften einer Flüssigkeit, die aus dieser Gleichung folgen, stellt der Verf. in nachfolgendem zusammen: 1. Für große spezifische Volumina haben die Flüssigkeiten das Bestreben, dem idealen Gasgesetz zu folgen. 2. Bei hohen Drucken und niedrigen Temperaturen strebt V einem Grenzwert b zu. 3. Die Isothermen schließen sich eng diesen Resultaten an, indem sie der van der Waalsschen Gleichung folgen. Die kritischen Größen sind bestimmt, und zwar ist beim kritischen Punkt V=4b, während RT/pV=15/4 ist. 4. Im Verlaufe der Isothermen fällt unterhalb einer gewissen Temperatur, dem sogenannten Boyle-Punkt (3,11  $T_c$ ), das Produkt p. V zunächst und steigt dann bei fortgesetzter Druckerhöhung. Der größte Druck, bei welchem im Verlauf einer Isotherme ein Minimum von p. V vorkommt, ist 7,23  $p_c$ , dessen korrespondierende Temperatur 2,06  $T_c$  beträgt. 5. Die Umkehrung in dem Joule-Thomson-Versuch mit dem porösen Pfropfen ist bestimmt, aber sie kann nur auftreten, wenn die Temperatur sich unterhalb 5,6  $T_c$  befindet. Der größte Druck, welcher Umkehrung gestattet, ist 24,36  $p_c$ , dessen korrespondierende Temperatur 2,825  $T_c$ beträgt. 6. Die spezifische Wärme  $u_{\nu}$  bei konstantem Volumen ändert sich mit dem Volumen. Wenn das Volumen von einem kleinen Wert ansteigt, nimmt u, zunächst zu, erreicht ein Maximum, um dann wieder abzunehmen. Für Temperaturen in der Nähe von 2  $T_c$  liegt das spezifische Volumen, das den größten Wert von  $u_{\nu}$  gibt, in der Nähe des kritischen Volumens. - Die Hauptschwierigkeit, der vorgeschlagenen Zustandsgleichung mehr als die Stellung einer rein empirischen zuzuweisen, liegt in der Tatsache, daß der Ausdruck für die Druckkorrektion 4 (p, V, T) in der Gleichung  $[p + \Phi(p, V, T)] \cdot (V - b) = RT$  ebensogut p wie V und T in sich schließt. Otto. P. W. Bridgman. The compressibility of five gases to high pressures. Proc. Amer. Acad. 59, 171—211, 1924, Nr. 8. Über die Ergebnisse dieser Arbeit wurde schon nach einem kürzeren Bericht in den Proc. Nat. Acad. Amer. 9, 370—372, 1923, Nr. 11 referiert (s. diese Ber. S. 346).

James A. Beattle. The pressure-volume-temperature relation for gaseous ethyl ether. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 342—357, 1924, Nr. 2. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, die Eigenschaften der Gase in ihrer Abhängigkeit von Druck, Volumen und Temperatur mit großer Genauigkeit zu messen. Es wurden die isometrischen Linien von Äthyläther vom spezifischen Volumen 2,5 bis 35 cm²/g im Temperaturbereich 175 bis 325°C gemessen. Verf. fand, daß sie von 15 cm²/g bis zu den kleinsten Dichten geradlinig verlaufen. Bei größeren Dichten als 15 cm²/g zeigen die isometrischen Linien eine Krümmung, die mit steigender Dichte wächst. Nach den experimentellen Ergebnissen nimmt die Zustandsgleichung von Keyes für Ätherdampf die Form an:

$$p=\frac{1{,}1074}{v-\delta}\cdot T-\frac{5709}{(v+0{,}734)^2},\quad \text{wo}\quad log^{10}\,\delta=0{,}773\,25-\frac{2{,}4240}{v}$$
 und 
$$T=t^0\,\mathrm{C}\,+\,273{,}13$$

ist. In dieser Gleichung ist v das spezifische Volumen in  $\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}$ , p der Druck in Atmosphären von 760 mm Hg bei  $0^0$  und normaler Schwere. Eine Änderung des letzten Ausdrucks in vorstehender Zustandsgleichung, die von H. B. Phillips vorgeschlagen worden ist, führt zu Resultaten, die zum Teil noch bessere Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen zeitigen. Die Gleichung stellt die gemessenen Drucke mit großer Genauigkeit dar von den größten spezifischen Volumina bis  $15~\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}$ , d. h. also im Gebiet der geraden isometrischen Linien. Bei größeren Dichten weichen die berechneten Werte von den beobachteten ab. Die Form, welche die Gleichung in diesem Bereich annimmt, wo sich vermutlich die molekularen Eigenschaften ändern, soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Max Wildhagen. Über den Strömungswiderstand hochverdichteter Luft in Rohrleitungen. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 181-197, 1923, Nr. 3. Der Verf. berichtet über Versuche, die er im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1919 angestellt hat. Der Zweck der Versuche war, laminare Strömung, Reynoldssches Kriterium und Turbulenzzustand in dem bisher noch nicht behandelten Druckbereich bis 200 Atm. zu erforschen. Die Versuchsrohre waren Glaskapillaren von 1,50 m mittlerer Länge und zwischen 0,3 und 0,6 mm lichter Weite, deren Druckabfall durch ein eigens zu dem Zweck entworfenes, für Druckunterschiede von 0,4 mm Quecksilber empfindliches Differentialmanometer gemessen wurde. - Aus den Versuchen ergibt sich, daß unterhalb der kritischen Geschwindigkeit die Ziffer der inneren Reibung  $\eta$  entgegen den üblichen Annahmen der Theorie vom Druck des Gases abhängig ist und bei einer Drucksteigerung von 1 auf 100 Atm. um 23 Proz. und bei einer Drucksteigerung auf 200 Atm. um 91 Proz. zunimmt. Die Reynoldssche Konstante nimmt an den kritischen Punkten von 2000 auf ungefähr 1700 bei 200 Atm. ab. Der Blasiussche Ähnlichkeitsansatz im Gebiete der Turbulenz wird auch bei den hohen Drucken bestätigt. In der Gleichung  $\lambda = mk^{-1/n}$ ist m=0.2 und n=4.5. Nur bei den Versuchsrohren von weniger als 0.5 mm Weite gilt der Ansatz nicht ohne weiteres, m scheint hier eine Funktion des Durchmessers und der Gasdichte zu sein. - Die Versuchsergebnisse werden in einem Schlußabschnitt zur Erörterung der Frage benutzt, welche Vorteile es bietet, das Gas in Fernleitungen nicht, wie allgemein üblich, gegen Atmosphärendruck ausströmen zu lassen, sondern es höher zu verdichten und die am Ende der Leitung noch vorhandene Energie, z. B. in Druckluftmaschinen, wieder zu gewinnen. Aus den Rechnungen ergibt sich z. B., daß bei einer Leitung von 200 km Länge der Energieverlust auf ein Viertel, der Rohrdurchmesser auf die Hälfte sinkt, wenn man dem Gas anstatt 6 Atm. einen Anfangsdruck von 29 Atm. gibt.

E. König. Potentialströmung durch Gitter. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 2, 422-428, 1922, Nr. 6. (Die Arbeit ist ein Auszug der unter Leitung von Prof. von Karman und Trefftz angefertigten Dissertation des Verf.) Die Strömung durch eine Axialturbine kann man näherungsweise als eben betrachten, wenn man annimmt, daß dieselbe im wesentlichen in koaxialen Zylinderflächen erfolgt. Wickelt man diese ab, so liefern die Schaufelschnitte ein "Gitter", durch welches die Strömung durchtritt, und es entsteht die Aufgabe, diese ebene Potentialströmung in derselben Weise zu untersuchen, wie in der Aerodynamik die Strömung um einen Tragflügelquerschnitt. Speziell sind die Kräfte zu ermitteln, welche bei verschiedenen Anströmrichtungen auf die Schaufeln entfallen, wenn man nach der Kutta-Joukowskischen Theorie zu der Parallelströmung durch das Gitter um jede Schaufel eine Zirkulation hinzufügt, die so bestimmt wird, daß an der Schaufelhinterkante ein glattes Abströmen erfolgt. — Die vorliegende Arbeit behandelt zunächst den Fall eines Gitters aus geradlinigen Schaufeln von verschwindender Dicke mit der Methode der konformen Abbildung. Man geht von einer Strömung in der oberen Hälfte einer Hilfsebene  $(\xi = \xi + \eta)$  aus, die in logarithmischen Spiralen aus einem Punkte  $\xi_0$  entspringt und in einem Punkte ζ<sub>1</sub> endet, und die ξ-Achse als feste Begrenzung zur Stromlinie hat. Bildet man diese Hilfsebene durch die Funktion

$$z = C \left\{ e^{i\alpha} \ln \frac{\xi - \xi_0}{\xi - \xi_1} + e^{-i\alpha} \ln \frac{\xi - \overline{\xi_0}}{\xi - \overline{\xi_1}} \right\}$$

ab, so erhält man in der z-Ebene die gesuchte Gitterströmung. (Die Abbildungsfunktion ist unendlich vieldeutig, jedem Umlauf um die Punkte  $\xi_0$  oder  $\xi_1$  entspricht in der z-Ebene ein Fortschreiten von einem Punkte zu dem entsprechenden Punkte im nächsten Periodenstreifen.) a ist der Winkel, den die Gitterachse mit der Schaufelnormalen bildet (Staffelungswinkel). Die Punkte  $\zeta_0$  und  $\zeta_1$  liegen auf zwei zur  $\eta$ -Achse symmetrischen Halbstrahlen durch den Nullpunkt, ihre Lage liefert das Verhältnis von Schaufellänge zu Schaufelabstand. Bei der Abbildung gehen Vorderkante und Hinterkante der Schaufeln aus den Punkten  $\zeta = 0$  und  $\zeta = \infty$  hervor. — Nimmt man in der 5-Ebene die Strömung mit gleichem Quell- und Senkenpunkt, welche aber statt der E-Achse eine benachbarte geneigte Gerade zur Begrenzung hat, so erhält man durch die gleiche Abbildung ein Gitter mit vorn abgerundeten gewölbten Profilen (Analogon der Joukowskischen Tragflächen). Nimmt man als Begrenzung zwei vom Nullpunkt ausgehende Halbstrahlen, so ergeben sich vorn und hinten scharfe, dicke und gewölbte Profile. - Für diese Fälle werden bei glatter Abströmung an der Hinterkante die Kräfte auf die Schaufeln berechnet und untereinander und mit denen der einzelnen Schaufel verglichen. Ferner werden für gekrümmte Profile mit scharfer Vorder- und Hinterkante die Bedingungen für "stoßfreien Eintritt" ermittelt. König.

J. M. Burgers. Über das Geschwindigkeitsglied in der Bernoullischen Gleichung. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 276—279, 1923, Nr. 4. Boussinesq, für dessen Theorie des hydraulischen Fließens bekanntlich die Einführung eines "verstärkten" turbulenten Reibungskoeffizienten ε in die Navier-Stokesschen Gleichungen grundlegend ist, hat 1877 in den "Eaux courantes" die Änderung berechnet, die die

nach seiner Theorie sich ergebende Geschwindigkeitsverteilung und die Wandreibung in einem voll- oder halbkreisförmigen oder auch sehr breiten rechteckigen, sich allmählich erweiternden oder verengenden Gerinne erfährt. Er kommt auf diesem Wege zu einer zahlenmäßigen Berechnung für den Beiwert  $\alpha$  des bei Querschnittsänderungen von Bedeutung werdenden Gliedes  $\frac{\alpha v^2}{2 \, q}$  der Bernoullischen Energiegleichung, durch

den die praktische Hydromechanik zum Ausdruck bringt, daß in den Punkten eines Querschnittes nicht überall die "mittlere" Geschwindigkeit herrscht. Der Verf. führt, auf den Untersuchungen von v. Kármán (ZS. f. angew. Math. u. Mech. 1921, 1, Nr. 4) fußend, die Boussinesqsche Betrachtung mit demjenigen  $\varepsilon$  durch, das man aus dem Kármánschen Ansatz errechnen kann, und stellt damit die deduktive Untersuchung Boussinesqs auf eine empirische Grundlage. Die Rechnung ist für das volle Kreisrohr durchgeführt; der Rechnungsweg ist genau der gleiche wie bei Boussinesq: die Geschwindigkeiten quer zur Rohrachse sind von erster Ordnung klein, die Beschleunigungen klein von zweiter Ordnung vorausgesetzt, ebenso die Reibungskräfte; die Stromfäden sollen mit der Rohrachse Winkel einschließen, die proportional zu r/a (a Rohrhalbmesser, r variabler Abstand) von außen nach innen wachsen. Die Querschnittsänderung vom Ausgangs- zum Nachbarquerschnitt geschieht in gleichmäßigem langsamen Ausmaße. Die hydrodynamische Grundgleichung in der Hauptströmungsrichtung unter Wirkung des Druckgefälles infolge der Schwere und der Reibungskräfte an der Wandung nimmt dann für stationäre Verhältnisse die Form

$$gi = \frac{2\tau_0}{oa} + \frac{64}{63} \frac{d}{dx} \left(\frac{V^2}{2}\right)$$

an, wo $\varrho gi$  das Druckgefälle,  $\tau_0$  die Wandreibung, a der in der Strömungsrichtung x sich ändernde Rohrhalbmesser ist, und die Zahl  $\frac{64}{63}$  unter der Annahme errechnet ist, daß in dem von Kármán angegebenen Verlauf der Geschwindigkeitsverteilung im geraden Rohr

 $u = C \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{a}\right)^n\right]^{1/7} \cdot \left(\frac{a}{\nu}\right)^{1/7} \left(\frac{\tau_0}{\varrho}\right)^{4/7}$ 

der Exponent n=2 anzusetzen sei. Für sich erweiterndes oder verengendes Rohr erhält man durch näherungsweise Integration eine entsprechende Geschwindigkeitsverteilung. Mit Hilfe dieser Gleichung und der der mittleren Geschwindigkeit V kann man die Wandreibung  $\tau_0$  eliminieren und erhält die Bernoullische Energiegleichung mit einem Werte  $\alpha=1,0664$ , während sich aus Boussinesqs Angaben 1,0673 ergeben würde. Die Werte sind etwas größer als der Wert, den man aus der gewöhnlichen "Energiebetrachtung" aus der Kármánschen Formel oder auch aus dem Boussinesqschen Ansatz erhalten würde. Die Anwendung auf die Berechnung des Druckhöhenverlustes eines Venturimeters ergibt einen Wert, der in der Mitte der Zahlen liegt, mit denen die Praxis zu rechnen pflegt.

R. Winkel. Die Wasserbewegung in Leitungen mit Ringspalt-Durchflußquerschnitt (Labyrinthdichtungen). ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 251—257, 1923, Nr. 4. In der Versuchsanstalt für Wasserbau und Schiffbau in Berlin durchgeführte Versuche über den Druckverlust bei Wasserdurchfluß durch einen engen Ringspalt mit auf die ganze Rohrlänge gleichbleibender oder durch Einkerbungen der Innenwandung variabel gemachter Spaltweite werden unter Beigabe einer Reihe zeichnerischer Auftragungen des Verlustwiderstandsbeiwertes  $\lambda = \frac{4 \cdot A h \cdot s/2 \cdot 2g}{h}$  über

dem "Kennwert" des Strömungsvorganges vso in logarithmischer Darstellung besprochen. Hierin bedeutet Jh den auf die Länge l in dem Spalt, der an der engsten Stelle die Weite s und die Geschwindigkeit v aufweist, entstehenden Druckverlust und  $\varrho=rac{1,2}{10^6}$ . Z in  $rac{
m sec}{
m m^2}$  den von Krey vorgeschlagenen "Wärmebeiwert" (Z= Zähigkeitszahl). Für Laminarströmung im Spalt gleichbleibender Weite wird die Beziehung zwischen à und vso errechnet und durch die Versuchsergebnisse bestätigt, für turbulente Strömungen findet sich (Wandungen aus Messing) das von Blasius gefundene Gesetz  $\lambda = 0,266 \left( \frac{Z}{r.s} \right)^{0,25}$  bestätigt; hierin liegt eine gute Kontrolle für die Güte und Zuverlässigkeit der Versuche. Auch sonst zeigen die Meßpunkte, daß die Versuchsanordnung (Zentrierung, Anlauf- und Meßstreckenlänge, Genauigkeit des Versuchsmodells, Anordnung der Meßstellen, Meßverfahren usw.) sorgfältig überlegt und Fehlerquellen, wie sie beispielsweise bei den kürzlich in diesen Ber. besprochenen Versuchen von Lonsdale auftraten, in jeder möglichen Weise vermieden waren. Im allgemeinen ergibt sich bei rechteckigen Nuten im laminaren Gebiet eine geringere, im turbulenten eine vergrößerte Widerstandszahl gegenüber dem Ringspalt gleichbleibender Weite. Bei Einkerbungen mit allmählichem Übergang von weitem zu engem Ringspalt ändert sich insbesondere der Exponent im turbulenten Gebiet und es kommt darauf an, in welcher Richtung das Wasser den Spalt durchfließt, ob ihm die Möglichkeit gegeben ist, an vorspringenden Kanten oder bei zu scharfem Übergang vom engen zum weiten Spalt sich abzulösen oder nicht. Die Größe des Erweiterungswinkels spielt naturgemäß eine wesentliche Rolle. Als praktisches Ergebnis dieser beachtenswerten, bei systematischer Fortsetzung - wie sie beabsichtigt ist -- auch in theoretischer Hinsicht vielleicht noch recht wertvollen Versuche läßt sich sagen: die einfache oder unverzahnte Labyrinthdichtung gegen Druckwasser bringt nur dann die von ihr erhoffte starke Druckabnahme, wenn im engsten Spalt das Wasser turbulent strömt, allerdings entweicht dann eine beträchtliche Wassermenge. Die beste Dichtungswirkung, d. h. Druckabfall bei geringstem Wasserverlust, hat ein möglichst schmaler Ringspalt gleichbleibender Weite, in dem das Wasser laminar strömt. Diese neuen Ergebnisse können sich im Maschinenbau auswirken, wo bisher die - worauf Winkel hinweist - Ansicht vorherrschte, daß eingedrehte Nuten den Widerstand erhöhten. Dies trifft aber meist nicht zu, weil in solchen engen Spalten Laminarströmung besteht.

Gastheoretische Deutung der Reynoldsschen Kennzahl. Th. v. Kármán. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 395-396, 1923, Nr. 5. Die Reynoldssche Kennzahl ist die einzige dimensionslose Größe, die man aus der Geschwindigkeit, einer linearen Abmessung der Strömung und der kinematischen Zähigkeit der Flüssigkeit bilden kann. Greift man auf die gastheoretische Deutung des Reibungskoeffizienten zurück, so stellt sich die Reynoldssche Kennzahl dar als Produkt aus der Verhältniszahl zwischen Translationsgeschwindigkeit U und Molekulargeschwindigkeit c und der Verhältniszahl zwischen Körperabmessung d und mittlerer freier Weglänge  $\lambda$ . Je nach der Größe dieser Verhältniszahlen hat man zu unterscheiden: a) den molekulartheoretischen Bereich (Brownsche Bewegung,  $\frac{U}{c} \leqslant 1$ ,  $\frac{d}{\lambda} \sim 1$ ); b) den hydrodynami-

schen Bereich  $\left(\frac{\overline{U}}{c} \leqslant 1, \frac{d}{\lambda} \geqslant 1\right)$ ; c) den ballistischen Bereich (Eingreifen der Thermo-

dynamik, 
$$\frac{U}{c} \sim 1, \ \frac{d}{\lambda} \geqslant 1$$
).

Physikalische Berichte. 1924.

Ludwig Hopf. Die Messung der hydraulischen Rauhigkeit. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 329-339, 1923, Nr. 5. Das Ähnlichkeitsgesetz und die einfache Formulierung der Erfahrungen über den Druckabfall in glatten Röhren ist bekannt; die dimensionslose Größe, welche für den Druckabfall maßgebend ist, hängt nur von der Reynoldsschen Zahl ab. Die Erweiterung auf rauhe Röhren und Gerinne erfordert die Einführung eines neuen dimensionslosen Parameters, der "Rauhigkeitszahl", deren Abhängigkeit von den einzelnen physikalischen Größen nicht ohne weiteres feststeht; es wird ein Versuchsprogramm entworfen, über Vorversuche referiert und auf die Versuche von Fromm (siehe das folgende Referat) hingewiesen. Dann wird in drei Diagrammen das gesamte Versuchsmaterial über rauhe Röhren und Gerinne zusammengestellt. Die Erfassung durch einen einzigen Rauhigkeitsparameter erweist sich als unmöglich; dagegen lassen sich zwei Kurvenscharen, entsprechend verschiedenen Wandbeschaffenheiten, zeichnen. 1. Eisenröhren, Zement, Waffelblech, künstliche gerauhte Wände (wie sie von Fromm und von Bazin verwendet wurden) zeigen den Koeffizienten  $\psi=rac{h}{l}\,rac{2\,g\,r}{r^2}$  (h/l Druckabfall, r Profilradius, v Geschwindigkeit, g Schwerebeschleunigung) unabhängig von der Reynoldsschen Zahl  $R=rac{v\,r}{v}$ (ν kinematische Zähigkeit) und abhängig von einer Rauhigkeitszahl k/r, wobei k nur eine Eigenschaft der Wandbeschaffenheit ist ("Wandrauhigkeit"). 2. Holzröhren, asphaltierte Eisenröhren und gewalzte Blechwände zeigen  $\psi$  abhängig von R, aber nicht vom Profilradius für sich genommen, also abhängig von einer Rauhigkeitszahl, welche den Profilradius nicht enthält ("Wandwelligkeit"). Gezogene Metallröhren scheinen eine Zwischenstellung einzunehmen. Es wird auf Versuche hingewiesen, welche den Übergang zwischen den zwei Rauhigkeitstypen bei Änderung der Wandbeschaffenheit zeigen; schließlich werden die empirischen Formeln der Hydraulik kritisch besprochen. HOPF.

Strömungswiderstand in rauhen Rohren. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 339-358, 1923, Nr. 5. Die Versuchsanordnung, die im aerodynamischen Institut der Technischen Hochschule Aachen aufgebaut wurde, ist so eingerichtet, daß man mit den gleichen Wänden einer Strömung von rechteckigem Querschnitt verschiedene Abmessungen geben kann (Breite 15 cm, Höhe 8 bis 32 mm). Gemessen wurden der Druckabfall in einem gleichmäßigen Stück des 2 m langen Rohres mit Manometer und die Durchflußmenge mittels geeichter Düsen (bei kleinen Mengen mit Stoppuhr). Die Versuche erstrecken sich bis zu Reynoldsschen Zahlen (Geschwindigkeit × Profilradius: kinematische Zähigkeit) um 26000; die verwendeten Wände sind: glattes Metall; Drahtnetz auf Metall aufgespannt und mit Paraffin gedichtet; zwei Waffelbleche, eins davon in vier Rauhigkeitsgraden, welche durch verschieden starkes Walzen erzeugt waren; genutetes Zinkblech (Sägeprofil), verschieden je nach der Durchströmungsrichtung. Für glatte Rohre wird das Blasiussche Gesetz bestätigt. wonach der Druckabfall proportional der 7/4 ten Potenz der Geschwindigkeit ist (genauer der 1,73 ten Potenz). Bei den meisten rauhen Wandungen wurde für große Reynoldssche Zahlen der Druckabfall proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit gefunden und der dimensionslose Koeffizient  $\psi$  (siehe vorhergehendes Referat) umgekehrt proportional der 0,314 ten Potenz des Profilradius (was v. Karman und Prandtl nach dem Blasiusschen Gesetz vermutet hatten). Bei kleineren Reynoldsschen Zahlen finden sich Anomalien, die wohl als Anlaufstreckeneffekt gedeutet werden müssen; das laminare Gebiet wurde nur bei einer ganz engen Röhre erreicht. Die abgewalzten Waffelbleche verhalten sich ganz anders;  $\psi$  erweist sich abhängig von

der Reynoldsschen Zahl, aber nicht vom Profilradius für sich. Die Wandbeschaffenheiten sind photographisch genau festgehalten; die Fehlerquellen sind diskutiert; fremde Meßresultate sind zum Vergleich herangezogen.

- C. H. Bosanquet. On the Flow of Liquids into Capillary Tubes. Phil. Mag. (6) 45, 525—531, 1923, Nr. 267, März. Fortsetzung der Arbeit von Washburn (Phys. Rev. 17, 273, 1921). Dort ist eine Gleichung für die Zeit abgeleitet, welche der Meniskus braucht, um die Strecke zwischen zwei Punkten in einer geraden, gleichförmigen Kapillare, die unter einem beliebigen Winkel gegen die Vertikale geneigt ist, zu durchlaufen. In dieser Ableitung sind die Kräfte vernachlässigt, welche von Änderungen des Momentes der Flüssigkeitssäule herrühren. In vorliegender Abhandlung sollen die Wirkungen dieser Kräfte untersucht werden; ferner wird bestimmt, unter welchen Umständen ihr Einfluß verschwindet.
- I. Einfachster Fall: Eine Flüssigkeit fließt aus einem Behälter mit großer Fläche in eine evakuierte horizontale Kapillare (Gültigkeit des Gesetzes von Poiseuille vorausgesetzt). Dann ist:

Beschleunigende Kraft:  $P \pi r^2 + 2 \pi r T$  (P = Druck beim Eintritt in Kapillare).

Zähigkeitswiderstand:  $8\pi\eta x \frac{dx}{dt}$ .

Moment der Flüssigkeitssäule:  $\pi r^2 \varrho x \frac{dx}{dt}$ 

Dann wird die Bewegungsgleichung :  $\frac{d}{dt} \left( \pi \, r^2 \, \varrho \, x \, \frac{dx}{dt} \right) + 8\pi \, \eta \, x \, \frac{dx}{dt} = P\pi r^2 + 2\pi r T$  und

gesetzt. (Vgl. Rideal, Phil. Mag. 1922, S. 1152.)

Gleichung ( $\overline{1}$ ) geht in die Gleichung von Washburn über, wenn r sehr klein ist oder wenn nicht von der Ruhe aus gezählt wird, sondern von dem Augenblick an, wo der Meniskus bereits eine konstante Geschwindigkeit hat.

II. Länge der Kapillare l; dieselbe enthalte ursprünglich ein Gas von der Zähigkeit  $\eta'$  und der Dichte  $\varrho'$ ; dann ist

der Zähigkeitswiderstand  $8\pi \frac{dx}{dt} \left\{ \eta x + \eta' (l-x) \right\}$ 

Moment des Inhalts der Röhre  $\pi r^2 \frac{dx}{dt} \left\{ \varrho x + \varrho' (l-x) \right\}$ 

Es sei 
$$\frac{l\,\eta'}{\eta-\eta'}=x_\eta;\;\;\frac{l\,\varrho'}{\varrho-\varrho'}=x_\varrho.$$

$$\mathrm{Dann}\colon \frac{d}{d\,t}\,(x+x_\varrho)\,\left(\varrho-\varrho'\right)\,\frac{d\,x}{d\,t} + \frac{8}{r^2}\,(x+x_\eta)\,\left(\eta-\eta'\right)\frac{d\,x}{d\,t} = \,P + \frac{2\,T}{r}\cdot$$

Wird  $(x+x_{\eta})=\xi; (x_{\eta}-x_{\varrho})=\xi_0$ 

gesetzt, dann ist

$$\frac{d}{dt} (\xi - \xi_0) \frac{d\xi}{dt} + \alpha \xi \frac{d\xi}{dt} = \beta \dots \dots \dots (2)$$

III. Wenn die Kapillare unter einem Winkel  $\vartheta$  gegen die Horizontale geneigt ist, dann wird

 $\frac{d}{dt}\left(\xi-\xi_{0}\right)\frac{d\xi}{dt}+\alpha\frac{\xi d\xi}{dt}=\beta-\gamma\left(\xi-\xi_{0}\right)=\gamma X.$ 

Hier ist 
$$\gamma = g \sin \vartheta$$
;  $\beta = \frac{Pr + \gamma r l \varrho' + 2T}{r(\varrho - \varrho')}$ ;  $X = \frac{\beta}{\gamma} + \xi_0 - \xi$ ;

Daraus:

$$t + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{\xi_0}{\xi_1}\right) e^{-\frac{\alpha \xi_1 t}{\xi - \xi_0}} = \frac{\alpha}{2\beta} (\xi_2^2 - \xi_1^2) + \frac{\alpha \gamma}{3\beta^2} (\xi_2^3 - \xi_1^3) - \frac{\gamma}{\alpha\beta} (\xi_2 - \xi_1) + \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{\xi_0}{\xi_2}\right).$$

Beobachtungen der Strömung einer Flüssigkeit durch eine horizontale Kapillare unter dem Einfluß verschiedener Anfangswerte des Druckes P liefern eine Methode zur Bestimmung der Zähigkeit und der Oberflächenspannung. Wenn t' der Wert der Zeit ist, wenn die Dichte  $\varrho'=0$  ist, dann ist

$$\frac{d\xi^2}{dt'} = \frac{r^2 P + 2r T}{4\eta}.$$

Jetzt erhält man Zähigkeit und Oberflächenspannung mit zwei Werten von P. Schluß: "Die dynamische Methode der Messung der Oberflächenspannung hat gewisse Vorzüge vor der statischen voraus: man braucht nur den mittleren Radius der Röhre statt des Radius an einer ganz bestimmten Stelle; die Oberfläche der Flüssigkeit erneuert sich beständig, so daß der Einfluß von Verunreinigungen sich weniger geltend macht. Die Methode ist auch zur Messung der Spannung an der Zwischenfläche von zwei Flüssigkeiten anwendbar."

Henry E. Armstrong. The Origin of Osmotic Effects. IV. Hydronodynamic Change in Aqueous Solutions. Proc. Roy. Soc. London (A) 103, 610—618, 1923, Nr. 723. Verf. faßt "Wasser" im weiteren Sinne als eine komplexe Mischung auf, welche aus dem Gas Hydron (OH<sub>2</sub>) und verschiedenen polymorphen Molekülen etwa nachstehender Zusammenhang besteht:

Den Dampfdruck des Wassers bzw. einer Lösung betrachtet Verf. als relatives Maß für den Anteil des flüchtigen Hydrons. Die Verminderung des Dampfdruckes, die beim Lösen eines Stoffes in Wasser eintritt, ist daher ein Beweis, daß die Hydronmoleküle an der Änderung beteiligt und dadurch vermindert sind. Nichtelektrolyten, die pro Grammolekül das gleiche Ansteigen der osmotischen Anziehungskraft und die gleiche Dampfdruckerniedrigung ausüben, entfernen pro Grammolekül ein Grammmolekül Hydron aus der Reaktion. Jedes Molekül des gelösten Stoffes vereinigt sich mit dem Hydronmolekül jedoch so, daß dieses seine Anziehungskraft für Moleküle der eigenen Art behält. Verf. hält die Bestandteile eines einfachen Hydrols vom Typ M< $_{
m OH}^{
m H}$ , in dem pro Molekül gelöste Substanz (M) ein Molekül Hydron vor-

handen ist, für wahrscheinlich. Potentielle Elektrolyten üben den Effekt der osmotischen Anziehungskraft bzw. der Dampfdruckerniedrigung in verdünnten Lösungen mindestens in doppelter Stärke aus. Verf. setzt hier einen reziproken Austausch der Radikale des Salzes und des Hydrons voraus. Mit dem in zwei Ionen zerfallenden Salz R.". X' entstehen so anfangs zwei reziproke Systeme:

I. 
$$RX <_{OH}^{H}$$
 II.  $H_{2}O <_{X}^{R}$  III.  $H_{2}O <_{OH}^{H}$  IV.  $H_{2}O <_{X}^{R}$ 

Bei zunehmender Verdünnung geht I. unter dem Einfluß der Hydronen allmählich in Hydronol (III.) über, so daß der gelöste Stoff zuletzt nur als (IV.), also zusammen

mit einer äquivalenten Anzahl Hydronolmolekülen vorliegt und den maximalen "bimolekularen Effekt" aufweisen muß. Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse bei mehrionigen Salzen. Die reziproken Komplexe einschließlich Hydronol üben gleichzeitig die elektrochemischen Effekte in den Lösungen aus. Das negative Radikal in solchen Komplexen hat eine größere Restaffinität als in den einfachen Ursprungsverbindungen. Infolge seiner besonderen Anziehungskraft zum Hydron werden beim Lösen sofort Hydronen dem Hydronal des Wasserkomplexes entzogen und dem negativen Radikal angelagert. Der in wässerigen Lösungen vorhandene osmotische Druck ist der hydraulische Druck, der durch diejenigen Hydronmoleküle ausgeübt wird, welche durch die entsprechenden gelösten Komplexe in beschriebener Weise angezogen werden und so wirken, als ob sie im gasförmigen Zustand vorliegen. Der in wässerigen Lösungen entwickelte osmotische Druck ist also an sich unabhängig von der Art der gelösten Substanz und hat seinen Ursprung in der gleichen Ursache. Verf. faßt ihn als eigentlich "hydrodynam" auf und weist auf die Berechtigung dieses Ausdruckes infolge der ganz allgemeinen Aktivität des Wassers hin, die sich elektrochemisch oder osmotisch äußern kann.

Earl C. H. Davies. Liesegang Rings. III. The effect of light and hydrogen ion concentration on the formation of colloidal gold in silicic acid gel. Rhythmic bands of purple of Cassius. Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 2261-2268, 1923, Nr. 10. Die früher von dem Verf. gemachte Beobachtung, daß das Licht das Bestreben zur Entstehung von farbigen Bändern aus kolloidalem Gold in Kieselsäuregel beeinflußt (Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2700, 1922), ist näher untersucht worden, und zwar hinsichtlich des Einflusses der Wellenlänge, der H'-Ionenkonzentration, der Natur der zur Bildung des Kieselsäuregels benutzten Säure, der Konzentration der zur Reduktion des Goldes zumeist verwendeten Oxalsäure, des Ersatzes der Oxalsäure durch andere Reduktionsmittel, endlich der Konzentration der verwendeten Goldchoridlösung. Als wirksam erwiesen sich besonders die kurzwelligen Strahlen. Die Konzentration der H'-Ionen übt einen wesentlichen Einfluß auf die Größe der reduzierten Goldteilchen aus. Gleiche Raumteile von 0,67 normaler Salpeter- und Salzsäure bewirken im Dunkeln kaum eine Reduktion, während bei Gegenwart desselben Volumens gleichnormaler Schwefelsäure gelbes kristallinisches, aber kein kolloidales Gold entsteht. Dieses bildet sich jedoch, und zwar purpurfarbig, bei Gegenwart eines gleichen Volumens 0,67 normaler Essigsäure. Auch bei Anwendung derselben Säure in verschiedenen Konzentrationen erfolgt die Reduktion im Dunkeln um so schneller, je basischer das Gel ist. Die Erscheinungen bei der Reduktion im Licht sind qualitativ dieselben, nur sind im einzelnen die Goldniederschläge anders gefärbt, weil die Belichtung an sich die Reduktion beschleunigt. Im allgemeinen kann man sagen daß bei relativ kleiner Konzentration der H'-Ionen die Reduktion in kleinen, bei größerer Konzentration in größeren Volumenelementen (pockets) erfolgt. Von geringerem Einfluß als die Konzentration des H'-Ions ist die Natur der anwesenden Säure. Auch die Konzentration der Oxalsäure ändert an den Erscheinungen wenig, wenn es auch zweckmäßig ist, die gesättigte Lösung zu verwenden. Die Konzentration der Lösung vom Goldchlorid braucht nicht mehr als 0,04 Proz. zu betragen; ihre obere Grenze ist 0.4 Proz. Am Schluß wird ein Verfahren angegeben, um Liesegangsche Bänder aus Cassiusschem Goldpurpur zu erzeugen. Auch einige Versuche zur Demonstration der beschriebenen Erscheinungen werden mitgeteilt.

F. G. Tryhorn and S. C. Blacktin. The formation of anomalous Liesegang bands. Trans. Faraday Soc. 19, 433—441, 1923, Nr. 56. Wie Hatschek (Proc. Roy. Soc. (A) 96, 426, 1921) beobachtet hat, treten bei der Diffusion einer 5 proz. Lösung

von Kaliumdichromat in das mit 0,1 Proz. Bleiacetat versetzte 1 proz. Agargel unterhalb der Berührungsfläche Agar-Dichromat die normalen Liesegangschen Bänder auf, deren Abstand von oben nach unten größer wird. Bei fortschreitender Diffusion wird aber zwischen diesen Bändern eine zweite Reihe anomaler Bänder beobachtet, deren Abstand von oben nach unten kleiner wird. Die Verff. haben bei einer großen Zahl von Stoffpaaren, die sie in analoger Weise aufeinander wirken ließen, die Entstehung der anomalen Bänder nur noch in zwei Fällen beobachtet, nämlich bei der Überschichtung von 15 ccm eines 4 proz. Gelatinegels, welches mit 1 ccm einer 0,2 proz. Jodkaliumlösung versetzt war, mit 3 ccm einer 3 proz. Lösung von Mercurichlorid und beim Überschichten von 15 ccm eines 4 proz. Gelatinegels, welches 1 ccm einer 1 proz. Silbernitratlösung enthielt, mit 3 ccm einer 5 proz. Lösung von Kaliumdichromat. Die Verff. finden ferner, daß die in diesen drei Fällen entstehenden Stoffe aus ihren Gelen im Licht schneller kristallisieren als im Dunkeln und führen die Entstehung der anomalen Bänder auf diesen Umstand zurück.

C. V. Raman. Opalescence Phenomena in Liquid Mixtures. Nature 110, 77-78, 1922, Nr. 2750. [S. 930.]

N. Perrakis. Étude sur la stabilité en présence de l'eau, d'un certain nombre de mélanges binaires. C. R. 177, 879-882, 1923, Nr. 19. Verf. ermittelte die Wassermenge, die bei konstanter Temperatur erforderlich ist, um aus 100 g eines Gemisches von zwei Stoffen einen von ihnen als neue Phase abzuscheiden. Untersucht wurden Gemische von Äthylalkohol mit Diphenyläther, Benzol, o-Kresol, Phenol, sowie von Benzol mit Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und normalem Butylalkohol. Die Ergebnisse sind in Kurven dargestellt, deren Ordinaten die Prozentgehalte des Gemisches an Alkohol, deren Abszissen die Wassermengen sind, die zu 100 g des Gemisches behufs Ausscheidung der neuen Phase gefügt werden mußten. (Beim Äthylalkohol-o-Kresol und -Phenol waren sie so groß, daß nur je eine Bestimmung ausgeführt wurde.) Bei den Gemischen der ersten Art ändert sich der in Wasser relativ wenig lösliche Bestandteil, dessen Löslichkeit in Wasser in der Reihenfolge vom Diphenyläther zum Phenol zunimmt. Da auch die Mischbarkeit des Gemisches mit Alkohol in derselben Reihenfolge größer wird, so ist zu erwarten, was auch der Versuch ergeben hat, daß die zur Ausscheidung der zweiten Phase erforderliche Wassermenge in der Reihenfolge vom Diphenyläther zum Phenol wächst. Bei den Gemischen der zweiten Art ändert sich der im Wasser am meisten lösliche Bestandteil; die Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge vom Äthyl- zum normalen Butylalkohol ab, während die Mischbarkeit mit Benzol in derselben Reihenfolge zunimmt. Die beiden Effekte wirken also in entgegengesetzter Richtung, und deshalb läßt sich von vornherein keine Aussage über die eintretende gemeinsame Wirkung machen. BÖTTGER.

J. J. van Laar. On Heats of Mixing of Normal and Associating Liquids. Proc. Amsterdam 25, 399—413, 1923, Nr. 9/10. Beim Mischen normaler Substanzen ist die Mischungswärme gleich Null oder sehr klein (+ oder --), wenn die kritischen Drucke ungefähr gleich groß sind. Beispiele hierfür werden mitgeteilt. Von den vielen Gemischen, bei denen die kritischen Drucke mehr oder weniger verschieden sind, wurden für sechs (Toluol-Benzol, Xylol-Benzol, Äthylacetat-Tetrachlorkohlenstoff, Benzol-Äthylalkohol, Äthylalkohol-Methylalkohol, Äthylalkohol-Wasser) auf Grund der vom Verf. abgeleiteten Formeln die Mischungswärmen berechnet und mit den experimentell ermittelten Werten verglichen.

Emil Klarmann. Das Henrysche Gesetz bei wässerigen Ammoniaklösungen und die Hydrolyse der Ammonsalze. ZS. f. anorg. Chem. 132, 289-300, 1924,

Nr. 4. Durch wässerige Lösungen von Ammoniak, deren Normalität  $^{1}/_{2}$ ,  $^{1}/_{4}$ ,  $^{1}/_{8}$  ...  $^{1}/_{128}$  betrug, wurde Knallgas geleitet, dessen Menge mittels eines Kupfercoulometers und später mittels eines durch ein Kupfercoulometer geeichten Amperestundenzählers bestimmt wurde, aus dem Gasstrom das Ammoniak durch verdünnte Salzsäure absorbiert und die absorbierte Gasmenge durch die Abnahme der Leitfähigkeit bestimmt. Die daraus abgeleiteten Partialdrucke des Ammoniaks stimmen mit den nach dem Henryschen Gesetz berechneten überein. Ferner wurden die Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten wässerigen Lösungen von Ammoniak und von Essigsäure bei 0° kontrolliert und Leitfähigkeitsmessungen an Ammoniumacetatlösungen bei 0° ausgeführt. Partialdruckmessungen an Lösungen von Ammoniumacetat ergaben die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes auch für das durch Hydrolyse entstandene Ammoniak. Bei Gefrierpunktsmessungen verdünnter Ammoniumacetatlösungen wurden Anomalien beobachtet. Die Berechnung des Hydrolysengrades von Ammoniumacetat unter Zugrundelegung der Fünf- und der Vierwertigkeitstheorie ist von rein chemischem Interesse.

Donald Bratt. The Multiple-Radial System of Cooling Large Turbo-Generators. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 43, 185—193, 1924, Nr. 3. [S. 923.] JAKOB.

Harold B. Dixon and Gilbert Greenwood. On the Velocity of Sound in Gases and Vapors, and the Ratio of Specific Heats. Proc. Roy. Soc. London (A) 105, 199-220, 1924, Nr. 730. [S. 954.]

Arthur Gordon Webster. Absolute measurements of sound. Science (N.S.) 58, 149-152, 1923, Nr. 1496. Beschreibung der neuesten, verbesserten Type des Websterschen Phonometers (vgl. Fortschr. d. Phys. 59 [1], 240, 1903). Die gespannte Membran ist durch eine starre Scheibe ersetzt, die durch gespannte Stahldrähte getragen wird; der Eigenton kann über mehr als zwei Oktaven verändert werden. Die Empfindlichkeit wird durch einen abstimmbaren Resonator erhöht; sie wird optimal, wenn die Membran und der Resonator beide um einen bestimmten, von den Dämpfungskoeffizienten abhängigen Betrag gegen die Tonquelle gleichsinnig verstimmt sind. Sie kommt der des menschlichen Ohres bereits nahe. Für die Eichung wird das Instrument mit einem Michelsonschen Interferometer verbunden, für Messungen werden dagegen die Schwingungen des Diaphragmas auf einen Torsionsdraht mit Konkavspiegel übertragen (Vergrößerung 1200 - bis 1500 fach). Als Tonquelle dient ein ähnliches, mit dem Phonometer gleichgestimmtes Instrument, dessen Scheibe elektromagnetisch angetrieben wird. Die Schwingungsweite wird hier mikroskopisch gemessen, die Lautstärke ist dann in absolutem Maß bekannt. Messungen der Reflexion ergaben auf Gras - oder Kiesboden etwa 95 Proz., in einem geschlossenen Raum zwischen Wänden mit dickem Filzbelag 20 Proz. Der Apparat gestattet mannigfache Anwendung, z. B. auch zur Bestimmung der Schallrichtung nach einer v. Hornbostel. optischen Interferenzmethode.

W. H. Martin and H. Fletcher. High Quality Transmission and Reproduction of Speech and Music. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 43, 230—238, 1924, Nr. 3. Eine einwandfreie Übertragung von Musik und Sprache muß drei Forderungen erfüllen: Verzerrungsfreiheit, Fehlen von Nebengeräuschen und Wiedergabe in ungefähr der ursprünglichen Lautstärke. Das letztere ist deshalb wichtig, weil das Ohr selbst nicht ganz linear arbeitet, also Kombinationstöne erzeugt, die von der Lautstärke abhängen. Es wird dann zunächst kurz eine für Laboratoriumsmessungen geeignete Anordnung zur verzerrungsfreien Wiedergabe beschrieben (Kondensator-

mikrophon, Verstärker mit Widerstandskopplung, ein elektromagnetischer Fernhörer mit Luftdämpfung und entzerrende Stromkreise, die die übrigbleibende Verzerrung kompensieren). Ausführlicher wird auf die Anwendungen für Rundfunkzwecke eingegangen. Der Aufnahmeraum muß so weit mit Vorhängen, Teppichen usw. versehen sein, daß kein störender Nachhall auftritt, doch darf man hierin nicht weiter gehen, als etwa den normalen Bedingungen entspricht, da sonst der Raum "tot" erscheint. Wichtig ist ferner die Amplitudenbegrenzung. Die äußersten Tonstärken, die z.B. bei Orchestermusik vorkommen, verhalten sich wie 100000:1, während die Übertragungseinrichtungen (Mikrophon, Verstärker, Sender, Empfänger) nur etwa den hundertsten Teil dieses Bereiches verzerrungsfrei wiedergeben können. Daher wird an der Sendestelle ein Lautstärkeanzeiger angebracht (Verstärker, Gleichrichter und Zeigerinstrument), der dauernd beobachtet wird. Sowie die Lautstärke die Grenzen überschreitet, innerhalb deren die ganze Einrichtung vom Mikrophon bis zum Hörer verzerrungsfrei arbeitet, wird sie durch Einschaltung von Dämpfungsgliedern verändert. Im ganzen ergibt sich, daß die Rundfunksender sich heute so bauen lassen, daß sie allen Ansprüchen genügen, während die Empfänger, die natürlich billig sein müssen, SALINGER. noch eine merkliche Verzerrung aufweisen.

Alex. Véronnet. Évolution de la trajectoire d'un astre dans un milieu résistant. C. R. 177, 749-751, 1923, Nr. 17. Das Problem kann vollständig gelöst werden unter den Annahmen, daß die Massenteilchen des widerstehenden Mittels unbeweglich bleiben und daß deren Dichtigkeit mit dem Quadrate der Entfernung vom Zentralkörper abnimmt. Verf. hat übrigens in einer früheren Note ein solches Gesetz in unmittelbarer Nachbarschaft eines sich neu entwickelnden Sternes beweisen können. Das Prinzip der Erhaltung der Bewegungsgrößen zeigt dann, daß der Widerstand direkt proportional bleibt dem Quadrate der Geschwindigkeit und umgekehrt proportional der Entfernung. -- Das Prinzip der Erhaltung der Flächen gibt eine Beziehung zwischen der Masse und den Elementen. - Verf. untersucht besonders genau diejenigen Elemente, welche vom kosmogonischen Standpunkte aus interessante Einhlicke in die Sternentwicklung gewähren. Er drückt aus die Abnahme der Exzentrizität während eines Umlaufs als Funktion der Exzentrizität und der Zunahme der Masse, des weiteren die Zunahme der Masse während eines solchen Umlaufs. Aus den gewonnenen Resultaten stellt er Schätzungen auf, betreffend die Dauer einzelner Stadien der Sternentwicklung. W. W. HEINRICH.

W.W. Heinrich. Sur les prolongements analytiques du problème restreint. C.R. 177, 752—754, 1923, Nr. 17. Die bisher bekannten exakten periodischen Lösungen des asteroidischen Dreikörperproblems wurden von Hill, Poincaré, Schwarzschild usw. gewonnen. Verf. befaßte sich seit einigen Jahren mit zwei fundamentalen Fragen, die man kurz so formulieren kann (Bull. Astron. (2) 2, Nr. 7). 1. Auf Grund der bisherigen Lösungen eine konkrete Asteroidenbahn, hauptsächlich eine solche für einen sogenannten kritischen Planeten (z. B. Hecuba) geltend, genau festzulegen. 2. Die Instabilitätszonen des Asteroidenringes vom mechanischen Standpunkt aus zu erklären. Bisher haben bekanntlich alle Autoren diese Zonen als für "kosmogonischen, nicht mechanischen Ursprungs" erklärt. — Verf. hat sich zuerst überzeugt: Die bisher gefundenen Lösungen konnten zu keinen für die Praxis befriedigenden Resultaten führen, da sie durchweg bloß durch einen Degenerationsprozeß der allgemeinen Dreikörperproblemfälle gewonnen waren. — In der Tat, alle bekannten periodischen Bahnen zeigten bloß ein feststehendes Asteroidenperihel. Es war besonders Schwarzschild, welcher auf die Unmöglichkeit einer

periodischen Bahn mit beweglichem Perihel - im vorliegenden Falle der niedrigzahligen Kommensurabilitäten der mittleren Bewegungen vom Asteroid und störenden Planeten - hingewiesen hatte (Astr. Nachr. 147, Nr. 3522). In der Tat, durch den obengenannten Degenerationsprozeß verschwanden vollständig gerade die den konkreten Fällen der Natur am nächsten stehenden und den Raum am häufigsten erfüllenden Bahnen der ersten Sorte von Poincaré. — In seinen früheren Untersuchungen (Sitz.-Ber. d. böhm. Ges. d. Wiss. 1917; Astr. Nachr. 206, 1918) wurde der Verf. zur Auffindung eines singulären Kurvensystems geführt, das er nach der Analogie Resonanzkurvensystem nannte und von dem er schon vor Jahren behauptete, daß es zur mechanischen Erklärung der Instabilitätszonen des Asteroidenringes ausreicht. -Auf Grund dieser Resonanzkurven versuchte es nun der Verf., neue periodische Lösungen des asteroidischen Dreikörperproblems zu konstruieren, welche er "säkulare Bifurkationslösungen" nannte, und gewann folgende Resultate: 1. In der Nachbarschaft jeder Kommensurabilität der mittleren Bewegungen existiert eine vielfach unendliche Schar von exakt periodischen Bahnen, auch in dem Falle, daß man die Exzentrizität des störenden Planeten mit in Betracht zieht. 2. Die gefundenen Bahnen sind wenigstens so dicht gesät, wie die obenerwähnten Bahnen erster Sorte. 3. Die neuen Lösungen weisen lauter bewegliche Apsidenlinien auf. 4. Die Längen der Perioden sind sehr verschieden. Verf. ist gezwungen, drei Kategorien und mehrere Klassen der Bahnen zu unterscheiden. So führt er die Terminologie longuävale, semisäkulare, säkulare Bahnen usw. ein. Aus den Resultaten folgert der Verf. die Möglichkeit exakterer Anschlüsse der konkreten Naturfälle an die gefundenen neuen periodischen Lösungen. - Des weiteren, wie der eingeführte Name der Bifurkation selbst ansagt, handelt es sich um den Austausch der Stabilitäten (im Sinne der Poincaréschen Theorie). Damit ist so die Möglichkeit gegeben, die Instabilitätszonen vom rein mechanischen Standpunkt zu erklären. - In der obengenannten Note (C. R. 177) studiert der Verf, von neuem das Problem ganz allgemein mit Hilfe einer anderen Methode, welche die umständlichen Variationen der Konstanten W. W. Heinrich. vollständig vermeidet.

- K. Vogtherr. Über Aberration und Michelsonversuch. Astron. Nachr. 217, 381-395, 1922, Nr. 5203. [S. 872.]
- F. Hayn. Aberration und Michelsonversuch. Astron. Nachr. 218, 1112, 1923, Nr. 5209. [S. 872.]
- J. Wodetzky. Über Lichtstrahlenkrümmung, Spektrallinienverschiebung und Krümmungsradius des Universums im Anschlusse an Poisson. Astron. Nachr. 217, 397—403, 1923, Nr. 5204. [S. 873.]
- J. Weber. Uber die Rotverschiebung auf dem Sirius. Astron. Nachr. 217, 341-342, 1922, Nr. 5200. [S. 873.] v. Brunn.
- E. Trefftz. Allgemeine Theorie der Knickung des geraden Stabes. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 272—275, 1923, Nr. 4. Der Verf. behandelt das Problem der Knickung eines beliebig gelagerten, auf Biegung und Knickung gleichzeitig beanspruchten Stabes, indem die mathematische Formulierung in Gestalt einer Integralgleichung gegeben und aus den allgemeinen Sätzen über Integralgleichungen die Hauptsätze über die Knickung gefolgert werden. Bezeichnungen: l Stablänge, s, t und  $\tau$  Entfernungen vom linken Ende, E Elastizitätsmodul, J Trägheitsmoment des Stabquerschnittes, q(s) und p(s) Belastung des Stabes in Kilogramm pro Zentimeter senkrecht und parallel der Stabachse, letztere positiv nach links, y(s) und m(s) die von der Gesamtbelastung

hervorgerufenen Durchbiegungen und Biegungsmomente,  $\eta(s)$  und  $\mu(s)$  die nur von den Biegungslasten hervorgerufenen Durchbiegungen und Momente. K(s,t) und M(s,t) Durchbiegung und Moment an der Stelle s, wenn bei t eine Biegungslast von der Größe 1 wirkt.  $K''(s,t) = \partial^2 K/\partial s \partial t$  Neigung der Stabachse an der Stelle s, wenn bei t ein den Stab verdrehendes Moment von der Größe 1 wirkt. — Die Ableitung der Integralgleichung ist die folgende: Die Wirkung des von der Belastung herrührenden Biegungsmomentes m(s) kann man sich dadurch ersetzt denken, daß man an jeder Stelle t des Balkens an dem Längenelement dt ein äußeres Moment von der Größe dm = m'(t) dt anbringt. Superponiert man die Einflüsse aller dieser Elementarmomente, so erhält man die Neigung

$$y'(s) = \int_0^1 K''(s,t)m'(t)\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nun ist das Biegungsmoment

$$m(t) = \mu(t) + \int_{1}^{1} [y(t) - y(\tau)] p(\tau) d\tau \dots \dots (2)$$

also

(Abkürzung  $P(t) = \int_{t}^{t} p\left( au\right) d au = ext{Summe der rechts von } t ext{ nach links wirkenden Längs-}$ 

kräfte.) (3) in (1) eingesetzt gibt die Integralgleichung für y'(s):

$$y'(s) = \eta'(s) + \int_{0}^{t} K''(s,t) \cdot P(t) \cdot y'(t) dt \cdot \dots \cdot (4)$$

Diese "polare" Integralgleichung kann auf eine mit symmetrischem Kerne zurückgeführt werden, indem für die Funktion K(s,t) eine vom Verf. gefundene Zerlegung

angewendet wird. — Aus der Symmetrie des Kernes folgt sofort die Realität der Eigenwerte, deren kleinster die Knicksicherheit des Stabes bei der gegebenen Belastung angibt. Gleichzeitig ist damit die Konvergenz des Vianelloschen Verfahrens zur Bestimmung der Knicksicherheit für alle Belastungen und alle Lagerungen des Stabes dargetan, und gezeigt, daß das Verfahren der fortschreitenden Näherungen zur Bestimmung der Biegelinie bei gleichzeitiger Biegungs- und Längsbelastung konvergiert, solange der Stab knicksicher ist. Die Güte der Konvergenz ist dabei direkt ein Maß für die Knicksicherheit.

C. Dassen. Verdrehung eines Winkeleisens mit ausgerundeter innerer Ecke. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 258—262, 1923, Nr. 4. Die Bestimmung der Spannungen in einem tordierten prismatischen Stabe erfordert die Lösung der Randwertaufgabe für eine ebene Potentialfunktion. Zur Vereinfachung seiner Aufgabe, den Einfluß einer Abrundung in der inneren Ecke eines tordierten Winkeleisens zu bestimmen, nimmt der Verf. solche Querschnitte, die sich einem Winkeleisen möglichst gut anpassen, und für welche die konforme Abbildung auf ein Rechteck sich in verhältnismäßig einfacher Weise angeben läßt. Dann läßt sich die Lösung der Randwertaufgabe in der Rechtecksebene durch einfache, bekannte Reihenentwicklungen angeben. Querschnitte der genannten Art findet man folgendermaßen: Man geht aus

von dem Winkeleisen ohne innere Abrundung, dessen beide geradlinig begrenzte Schenkel sich nach rechts und oben ins Unendliche erstrecken; sind dann  $\psi(x,y)$  und  $\varphi(x,y)$  Stromfunktion und Potential der wirbelfreien Strömung einer reibungslosen inkompressiblen Flüssigkeit, welche durch den einen Schenkel zuströmt und durch den anderen abströmt, so wird durch die Funktion

$$\xi = \xi + i\eta = \varphi(x, y) + i\psi(x, y)$$

die Fläche des geradlinig begrenzten Winkelquerschnitts auf einen Streifen der E-Ebene abgebildet, der durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor die Breite 1 erhält. Der untere Rand des Streifens  $\eta=0$  und der obere  $\eta=1$  entsprechen dann den äußeren und inneren Begrenzungsgeraden des Winkels. Der Verf. nimmt nun in der Streifenebene solche Rechtecke, welche unten von der n-Achse, oben von Geraden  $\eta = const$  (und zwar  $\eta = \frac{4}{9}$ ,  $\frac{6}{9}$  und  $\frac{8}{9}$ ), rechts und links von Geraden  $\xi = const$  (und zwar  $\pm \xi = \frac{15}{9}$ ,  $\frac{25}{9}$  und  $\frac{35}{9}$ ) begrenzt sind, und löst die Torsionsaufgabe für diejenigen Gebiete, welche in der Winkelebene (z-Ebene) diesen Rechtecken entsprechen; es sind dies Querschnitte, welche sich den gebräuchlichen Formen von Winkeleisen sehr gut anschließen. Das Verhältnis von Schenkellänge zu Schenkelbreite ist in den durchgerechneten Fällen 1/5. Das Resultat der Rechnungen ist, daß die Spannung in der inneren Ecke das Anderthalb- bis Zweifache derjenigen Spannung ist, welche in einem Streifen entsteht, dessen Breite gleich der Schenkelbreite ist. -Die Arbeit ist ein Auszug aus der Aachener Dissertation des Verf. (Prof. Blumenthal und Trefftz). TREFFTZ.

S. Timoschenko. Kippsicherheit des gekrümmten Stabes mit kreisförmiger Mittellinie. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 358—362, 1923, Nr. 5. Ein elastischer, kreisbogenförmiger Stab, für den die üblichen Ansätze der Elastizitätstheorie gelten, wird längs seiner Mittellinie gleichförmig radial belastet. Der Verf. berechnet sowohl für den Fall frei aufliegender wie eingespannter Enden die kritische Belastungsgröße, bei welcher die Stabilität des Gleichgewichts verloren geht. v. Misss.

Ch. Hummel. Spannungsverteilung in rotierenden Scheiben. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 319—320, 1923, Nr. 4. Für das Problem der Spannungsverteilung in rotierenden Körpern ist bisher die Lösung von Chree für das Ellipsoid und von Love für die Scheibe gleicher Dicke bekannt gewesen. Verf. gibt eine allgemeinere partikulare Lösung der Differentialgleichung, die beide bekannten Fälle umfaßt und noch darüber hinaus den Fall hyperbolisch begrenzter Scheiben. v. Mises.

R. Grammel. Das kritische Drillungsmoment von Wellen. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 262—271, 1923, Nr. 4. Eine hinreichend lange, gerade, zylindrische Welle, die einen axialen Druck oder ein axiales Drehmoment oder beides zu übertragen hat, unterliegt der Gefahr, seitlich auszuknicken. Die Größe der kritischen Kraftschraube (Axialkraft samt Drehmoment), bei der das Ausknicken eintritt, ist von Greenhill für kreisförmigen Wellenquerschnitt gefunden worden. Indem man eine vom Verf. zur Herleitung gewisser Kreiselbewegungen entwickelte Methode gemäß der Kirchhoffschen Analogie zwischen Kreisel und elastischer Linie überträgt, findet man die kritische Kraftschraube auch für Wellen mit beliebigem Querschnitt. Sie gehorcht einer im allgemeinen transzendenten Gleichung; deren Untersuchung liefert zunächst bei fehlender Axialkraft an Hand eines Kurvenblattes das kritische Drillungsmoment und dann ein Näherungsverfahren zur Bestimmung der ganzen kritischen Kraftschraube für den technisch wichtigen Fall der nahezu kreiszylindrischen Welle, z. B. der Welle mit Längsnuten.

R. Grammel. Das Umstülpen und Umkippen von elastischen Ringen. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 429-441, 1923, Nr. 6. Wenn man einen Ring, z. B. aus Gummi, umzustülpen, d. h. seinen innersten Parallelkreis nach außen und seinen äußersten nach innen zu bringen sucht, so bemerkt man einen elastischen Widerstand, der davon herrührt, daß die Längsfasern des Ringes dabei teils verlängert, teils ververkürzt werden müssen. Die Theorie dieser Erscheinung wird zunächst für den Fall durchgeführt, daß sich die Umstülpmomente auf den ganzen Ringumfang gleichmäßig verteilen: Aufsuchen der neutralen Faser, der Spannungsverteilung, des Zusammenhanges zwischen Umstülpwinkel und Umstülpmoment. Es ergibt sich, daß jeder Ring zwei bis vier freie Gleichgewichtsformen besitzt, in denen er, teils stabil, teils labil, ohne Umstülpmomente verharren kann. Für den bei der Flanschenberechnung wichtigen Fall einzelner, in zyklisch symmetrischen Meridianschnitten angreifender Umstülpmomente werden Näherungsformeln entwickelt. Anstatt durch Umstülpmomente kann man die Umstülpung auch durch radiale Kräfte hervorrufen. Dies wird untersucht für einen Ring mit äquatorialer Symmetrieebene und Radialkräften längs seines inneren bzw. äußeren Äquators; dabei zeigt sich, daß von einer gewissen Stärke der Kraft an die ungestülpte Ringform labil wird und eine Umstülpung eintritt, die in die Klasse der vom geraden Stabe her bekannten Kipperscheinungen fällt, sich aber doch von diesen in wesentlichen Punkten unterscheidet, z. B. darin, daß zwei Kipplasten erster Ordnung vorhanden sind.

K. Federhofer. Zur Synthese der Getriebe. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3, 217—222, 1923, Nr. 3. Mit Verwendung Mohrscher Geschwindigkeits- und Beschleunigungspläne wird ein zeichnerisches Verfahren zur Aufsuchung von ebenen zwangläufigen kinematischen Ketten entwickelt, für welche das Verhältnis der Geschwindigkeiten bzw. der Beschleunigungen einzelner Punkte in einer Getriebelage ein vorgegebenes ist. Behandlung des Sonderfalles der Schubkurbel. Angabe einer rein linearen Konstruktion des Beschleunigungspoles der ebenen Systembewegung.

M. Paul Schilowsky. Demonstration of Some Applications of the Gyroscope. Proc. Phys. Soc. 35, 125-126, 1923, Nr. 2. Nachdem Schilowsky sich über das geringe Verständnis von Kreiselapparaten bei den Ingenieuren beklagt hat und seine Pläne einer Einschienenbahn als Untergrundbahn in Petersburg keine Beachtung gefunden haben, setzt er als Grundprinzip seiner Erfindung folgendes auseinander: Um ein instabiles System zu stabilisieren, ist es nötig, einen Kreisel so zu montieren, daß eine Reaktion zwischen ihm und dem System derartig auftritt, daß diese die Präzession des Kreisels während der Rückkehr des Systems zur normalen Lage zu vergrößern sucht. Dagegen muß die Reaktion die Präzession zu verkleinern suchen beim Eintreten einer Oszillation des stabilen Systems. - Schilowsky zeigt seine Ideen an einigen Demonstrationsapparaten und führt dann vor allem ein Modell eines durch Kreisel stabilisierten Schiffes und eines Wagens einer Einschienenbahn vor, Sein Modell unterscheidet sich von Scherls Einschienenbahn und dem Schlickschen Schiffskreisel dadurch, daß der Rahmen, welcher die Vertikalkreiselachse trägt, querschiffs, bzw. quer zum Wagen verschiebbar ist und durch die tatsächlich bei Neigungen eintretenden Verschiebungen das System in verschiedener Weise mit einem festen Rahmen in Eingriff bringt. Ferner zeigt Schilowsky einen Flugzeugapparat vor, welcher durch die eintretende Präzession des Kreisels bei Richtungsänderungen des Flugzeuges die Größe des Krümmungsradius der Bahn anzeigt.

W. Birnbaum. Die tragende Wirbelfläche als Hilfsmittel zur Behandlung des ebenen Problems der Tragflügeltheorie. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 3.

290—297, 1923, Nr. 4. In der Prandtlschen Theorie der tragenden Wirbel wird beim zweidimensionalen Problem der Übergang von der tragenden Linie zur tragenden Fläche vorgenommen. Der Flügel wird also für die Rechnung durch eine Unstetigkeitsfläche (tragende Wirbelschicht) ersetzt, deren gebundene Wirbeldichte  $\gamma$  (Zirkulation pro Längeneinheit) gleich der Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Druck- und Saugseite des Flügels ist. Damit läßt sich beim Eindecker die durch die Krümmung des Flügels bedingte Verteilung des Auftriebs nach der Tiefe des Tragdecks berechnen. Erstreckt sich der Flügel der Tiefe nach von x=-1 bis x=+1, so wird für kleine Anstellwinkel und Luftkräfte die Zirkulationsdichte aus den Grundfunktionen  $\gamma_n=x^n$ .  $\sqrt{1-x^2}$  linear zusammengesetzt. Jede Verteilung  $\gamma_{(x)}$  ergibt eine bestimmte Flügelkontur  $\gamma_{(x)}$ , die als "Rückgrat" an die Stelle eines Profils endlicher Dicke zu setzen ist, sie ergibt ferner einen bestimmten Auftrieb und dessen Angriffspunkt. Für die Praxis ist es zweckmäßig, ein gegebenes Profil durch eine Kontur dritten Grades in  $\gamma$ 0 zu ersetzen. Die Zirkulation ist dann eine lineare Funktion der Größen

$$\gamma_a = \sqrt{\frac{1-x}{1+x}}, \qquad \gamma_b = \sqrt{1-x^2}, \qquad \gamma_c = x\sqrt{1-x^2},$$

die beziehungsweise einer geraden Linie, einer Parabel zweiter und einer Parabel dritter Ordnung als zugehörigen Konturen entsprechen. Die Koeffizienten der  $\gamma$  erhält man aus dem Anstellwinkel, der Pfeilhöhe der Kontur in der Mitte der Flügeltiefe und aus den Tangentenwinkeln der Kontur an Vorder- und Hinterkante. — Die Theorie des Doppeldeckers läßt sich durch dieselben Ansätze linear machen und liefert für kleine Anstellwinkel dieselben Werte für die Luftkräfte und ihre durch gegenseitige Beeinflussung der beiden Tragdecks bedingten Zusätze wie die strenge Theorie. Diese hat das gegenseitige Zusatzmoment, das auch leicht erhalten wird, meines Wissens noch nicht angegeben. W. BIRNBAUM.

S. R. Parsons. An equation for head resistance of aircraft radiators. Phys. Rev. (2) 23, 307, 1924, Nr. 2. (Kurzer Sitzungsbericht.) Der Stirnwiderstand von Flugzeugkühlern gewisser Bauart wird abgeschätzt durch Multiplizieren einer Beizahl mit der Luftdichte, mit dem undurchlässigen Bruchteil der Kühlerquerschnittsfläche, mit der 1,95 ten Potenz der Geschwindigkeit und mit dem Exponentialausdruck 1—0,98°, wo q das Verhältnis von Länge zu hydraulischem Halbmesser der Luftröhrchen ist. Die Gleichung stimmt mit Messungen an Wabenkühlern mit runden oder sechskantigen glatten Luftröhrchen gut überein, jedoch nicht, wenn der Widerstand durch Höcker, Löcher oder andere Unregelmäßigkeiten in den Rohrwänden erhöht wird.

E. Everling. Zur Mechanik des Segelfluges. Ber. u. Abh. d. Wiss. Ges. f. Luftfahrt, 11. Heft, S. 41-43, 1924. Vgl. diese Ber. S. 353.

EVERLING.

#### 4. Aufbau der Materie.

Gregory Paul Baxter. Thirteenth annual report of the committee on atomic weights. Determinations published during 1923. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 523-533, 1924, Nr. 3.

W. F. G. Swann. The Structure of the Atom. Journ Franklin Inst. 197, 293—321, 1924, Nr. 3. Zusammenfassender Vortrag auf der Sitzung am 19. Dezember 1923 des Franklin Institute über den jetzigen Stand der Forschung über den Aufbau des Atoms.

E. v. Angerer und G. Joos. Der Normalzustand des Eisenatoms. Naturwissensch. 12, 140—141, 1924, Nr. 7. Kurze, vorläufige Mitteilung. Es wurde (ähnlich wie bei den Versuchen von Grotrian, diese Ber. S. 195) kontinuierliches Licht durch Eisendampf gesandt und 10 Fe-Absorptionslinien beobachtet. Alle gehörten zu Multipletts, die Laporte gefunden hatte (Arbeit erscheint in der ZS. f. Phys.), und gehen von den fünf Komponenten eines d-Terms aus. Daraus folgt, daß dieser d-Term zum Grundzustand des Atoms gehört, daß sich also das Leuchtelektron im Normalzustand auf einer azimutal dreiquantigen Bahn bewegt; ferner, daß Fe sechs Magnetonen, die Anregungsspannung 3,19 Volt und die Ionisierungsspannung 5,7 ± 0,1 Volt besitzt. (Neuere Versuche ergaben an 100 Absorptionslinien. D. Ref.)

Michele Baruzzi. Studio sulla serie naturale dei pesi atomici in rapporto alla costituzione del nocciolo degli atomi. S.-A. Atti Soc. Nat. di Modena (5) 7, 38 S. 1922.

Michele Baruzzi. Sulla costituzione del nocciolo degli atomi. S.-A. Atti Soc. Nat. di Modena (5) 7, 7 S. 1922.

J. Holtsmark. Über die Verbreiterung von Spektrallinien. II. Phys. ZS. 25, 73-84, 1924, Nr. 4. [S. 931.]

J. Holtsmark.

Gilbert N. Lewis. Valence and the electron. Trans. Faraday Soc. 19, 452-458, 1923, Nr. 56. Die Tatsachen der Chemie scheinen ein statisches Atom zu erfordern, dessen wesentlichen Bestandteilen eine bestimmte und permanente räumliche Anordnung zuzuschreiben ist. Andererseits zeigen die Tatsachen der Spektroskopie und des Magnetismus die Gegenwart sich schnell bewegender Elektronen im Atom an. Eine Versöhnung beider Anschauungen wird durch das Postulat eingeleitet, daß es die Elektronenbahn als Ganzes ist, und nicht das Elektron in irgend einer Lage innerhalb der Bahn, welches den Baustein der Atom- und Molekülstruktur bildet. Wenn der Verf. in seinen Darlegungen von der Stellung eines Elektrons redet, so meint er damit stets die Lage der als Ganzes gedachten Bahn. In Bohrs Theorie, nach welcher das erste Niveau 2, das zweite 8, das dritte 18, das vierte 32 Eiektronen usw. enthält, sind keine Anhaltspunkte, warum die Gruppen von 2 und 8 Elektronen eine so wichtige Rolle in den äußersten Schalen sogar bei den schweren Elementen spielen. Das Vorherrschen dieser Gruppe von 8 Elektronen in den Valenzschalen ist so ausgesprochen, daß die neue Valenztheorie ehemals Oktetttheorie benannt wurde, wodurch eine wohl sehr wichtige, aber doch nur sekundäre Erscheinung in den Vordergrund trat. Die Haupterscheinung der ganzen Chemie ist die Bildung des Elektronenpaars, Hunderttausende von bekannten Substanzen enthalten eine gerade Anzahl von Elektronen, und die wenigen Ausnahmen, welche eine ungerade Anzahl aufweisen, sind durch den höchsten Grad von ehemischer Ungesättigtheit gekennzeichnet. Alle stabilen inneratomistischen Schalen enthalten die Elektronen in gerader Anzahl. Die Universalität dieser Elektronenpaarung weist bestimmt auf eine tatsächliche physikalische Verkupplung von Elektronenbahnen hin. Wenn zwei Moleküle, von denen jedes eine ungerade Elektronenzahl besitzt, sich miteinander verbinden, so ist dies, als ob die zwei vorher ungepaarten Elektronen durch irgend einen mächtigen Mechanismus zusammen verklammert werden. Die Paarung der Elektronen steht in enger Beziehung zu den magnetischen Eigenschaften der Substanzen. Jedes Atom und jedes Molekül mit ungerader Elektronenzahl besitzt ein magnetisches Moment, die große Mehrzahl der übrigen dagegen nicht. Es ist daher zu schließen, daß zwei Elektronenbahnen, von denen jede als Magnet wirkt, sich in normaler Weise so einander zuordnen, daß sie ein System ohne magnetisches Moment bilden. So entsteht eine magnetochemische Theorie, nach der jeder die Ungesättigtheit fördernde Einfluß, d. h. die Residualaffinität, die Substanzen paramagnetischer macht. Die Neutralisation der Elementarmagnete, welche bei der Bildung eines Elektronenpaares nahezu vollständig sein dürfte, scheint noch weiter getrieben zu sein, wenn einige dieser Paare symmetrisch um das Atom angeordnet sind, und besonders dann, wenn sie an den Ecken eines regulären Tetraeders in Form eines normalen Oktetts sich befinden. - Ein zwischen zwei Atomen befindliches Elektronenpaar ist der Vermittler der Vereinigung. Die Annahme zweier Arten von chemischer Bindung ist nicht notwendig; wenn das verkettende Paar mitten zwischen zwei gleichen Atomen ist, erscheint das Molekül völlig nichtpolar; verschiebt es sich nach der Seite des einen Atoms, so wird dieses negativ. Die Unterscheidung in "polare Bindung" und "nichtpolare Bindung" ist nicht zutreffend; denn jede Bindung ist bis zu einem gewissen Grad polar, und wächst dieser Grad sich bis zur Ionisation aus, so hat die Bindung aufgehört zu existieren. - Bei den mehrfachen Bindungen treten Schwierigkeiten auf. Für das Äthylen kommen die drei Formeln:

 $\mathbf{H}:\ddot{\mathbf{C}}::\ddot{\mathbf{C}}:\mathbf{H},\qquad \qquad \mathbf{H}:\ddot{\mathbf{C}}:\ddot{\mathbf{C}}:\mathbf{H},\qquad \qquad \mathbf{H}:\ddot{\mathbf{C}}:\ddot{\mathbf{C}}:\mathbf{H}$ 

in Betracht, welche Zustände darstellen, welchen sich Moleküle zeitweise nähern. Die mittleren Eigenschaften des Äthylens liegen dazwischen; die Mehrzahl der Moleküle dürfte sich aber der ersten Struktur am nächsten befinden. Ähnlich liegen die Eigenschaften des Acetylens zwischen den Formeln:

H:C:::C:H und H:C:C:C:H.

Die dreifache Bindung ist in größerem Ausmaße dissoziiert als die doppelte; die Verbindungen der Acetylenreihe sind dennoch in weit geringerem Grad ungesättigt als die der Äthylenreihe. Eine analoge Formulierung wie für das Acetylen muß für den molekularen Stickstoff, das Kohlenoxyd, das Cyanion und das doppelte Acetylenion zetroffen werden:

 $: \mathbf{N} ::: \mathbf{N} :, \qquad : \mathbf{C} ::: \mathbf{O} :, \qquad [: \mathbf{C} ::: \mathbf{N} :]^{-}, \qquad [: \mathbf{C} ::: \mathbf{C} :]^{--}.$ 

Die Bedeutung der elektrischen Polarisation eines Moleküls wird vom Verf. an unter-Ichloriger Säure und am molekularen Sauerstoff erklärt, in welchen beiden elektronegative Elemente aneinandergekettet sind. Nicht die Frage, welches Atom hier positiv und welches negativ ist, ist von Wichtigkeit, sondern die Erkenntnis, daß beide weit dositiver sind als sonst bei ihrer Kombination mit elektropositiven Gruppen. In den pyganischen Verbindungen ist die elektrische Polarisation zumeist sehr gering.

KAUFFMANN

Thomas Martin Lowry. The Electronic Theory of Valency. I. Intramolecular Ionization. Phil. Mag. (6) 45, 1105—1118, 1923, Nr. 270. Innere Ionisierung st in einer Anzahl von Verbindungen zu postulieren, wo die Kernladungen von den imhüllenden Elektronen nicht ausgeglichen sind. Die Stabilität von Oxysäuren hängt von der Gegenwart einer positiven Ladung auf dem Zentralatom des Ions ab; mit elieser Ladung wächst auch die Stärke der Säure. Ein Maximum der Stabilität und ler Stärke wird in den Säuren erreicht, welche vier Sauerstoffatome rund um das Zentralatom des Ions enthalten.

C. Martin Lowry. The Electronic Theory of Valency. Part III. The Transnission of Chemical Affinity by Single Bonds. Phil. Mag. (6) 46, 1013—1020, 1923, Nr. 275. Chemische Affinität kann durch Atomketten hindurch auf zwei verchiedenen Wegen übertragen werden. Im einen Falle übt ein Atom auf ein anderes inen Effekt aus, welcher immer von derselben Art ist, obwohl er sich rasch in dem

Maße vermindert, als die Entfernung der Atome zunimmt. Im anderen Falle sin abwechselnde Atome in entgegengesetzter Weise Einwirkungen ausgesetzt, wie die Lapworths Prinzip der abwechselnden induzierten Polaritäten ausspricht. Al wechselnde Polaritäten sind in gesättigten Systemen im allgemeinen nicht möglich da die Theorie polarer Doppelbindungen eine Ausdehnung dieser Polaritäten über das letzte Band eines konjugierten Systems hinaus nicht zuläßt; denn überall, wo das Zeichen +— angeschrieben wird, muß in den konventionellen Formeln ein Band ausgetilgt werden. Lapworth hat angenommen, daß die Polarität sich über da konjugierte System hinaus erstrecken kann, und faßt das Äthylcrotonat im Sinne der Formulierung:

 $\dot{\bar{\mathbf{H}}} - \bar{\bar{\mathbf{C}}} \, \mathbf{H}_2 - \dot{\bar{\mathbf{C}}} \, \mathbf{H} = \bar{\bar{\mathbf{C}}} \, \mathbf{H} - \dot{\bar{\mathbf{C}}} = \bar{\mathbf{0}}$ 

auf. Nun kann zwar vorausgesetzt werden, daß die schon im Essigester

vorhandene Beweglichkeit des Wasserstoffs auf Polarität beruhe und daß diese im Crotonat durch die Doppelbindung C=C hindurch sich übertrage; viel wahrscheinlicher ist es aber, daß die Reaktionsfähigkeit des Methyls im Crotonat durch folgende Enolisierung bedingt wird:

$$\begin{array}{c} CH_3-CH=CH-C=0 \iff CH_2=CH-CH=C-OH. \\ \downarrow \\ OC_2H_5 & OC_2H_5 \end{array}$$

Eine wirkliche Prüfung der Ausdehnung abwechselnder Polaritäten auf einfache Bindungen muß offenbar an Atomen gemacht werden, welche sich in bezug auf ein konjugiertes System in einer solchen Entfernung befinden, daß derartige Wechsel ausgeschlossen sind. Keine solche Prüfung ist bis jetzt beschrieben worden. - Die von Flürscheim verfolgte Anschauung, daß die Bindungen nicht gleich stark sind, und daß die Verstärkung der einen eine Schwächung der nächstfolgenden hervorruft, mag auch für gesättigte Ketten gültig sein. Sie bietet vom Standpunkt der Elektronentheorie aus keine Schwierigkeit, wird aber zuvor noch einer kritischen Durchsicht der experimentellen Tatsachen bedürfen. — Die Dissoziationskonstante halogenhaltiger Fettsäuren fällt rasch mit zunehmender Entfernung des Halogens vom Carboxyl ab. und zwar ohne das geringste Anzeichen eines Wechselganges. Dies ist mit Flürscheim dahin zu erklären, daß die Halogene stark polar, aber nicht stark ungesättigt sind. - Die Vinylgruppe CH2: CH verstärkt, wenn auch schwächer als die Halogene. ebenfalls ohne Wechselgang den sauren Charakter von Carbonsäuren. Die Verlegung der Doppelbindung entlang der Kette übt keinen größeren Effekt als die eis-trans-Isomerie aus, und daher sind die geringen Schwankungen wohl sterischen Ursprungs und hängen eher mit Konfigurationsfragen als mit abwechselnder Polarität zusammen. - Die von Lapworth für die Radikale vorgeschlagene Bezeichnung "acylisch" für negativ und "basylisch" für positiv sind bloß von relativem Werte, weil sie sich nur auf die Veränderung, den der Ersatz eines Radikals durch ein anderes hervorruft, Das ersetzt werdende Radikal ist gewöhnlich Wasserstoff, und diesem gegenüber sind -CH3 und -NH2 positiv oder basylisch und -OH und -Cl negativ oder acylisch. Wäre Methyl tatsächlich eine basylische Gruppe, so müßten nicht nur Di- und Trimethylessigsäure, sondern auch die höheren Fettsäuren kleinere Dissoziationskonstanten als Essigsäure aufweisen. Zweckmäßiger ist es, Methyl als ein neutrales Radikal zu betrachten und den in der stärker sauren Ameisensäure direkt angeketteten Wasserstoff als bestimmt acylisch anzusehen. — Die Aminogruppe ist nicht, wie meist ungenommen, stark basylisch, sondern acylisch. Dieser durchaus normale Effekt ist zewöhnlich durch innere Salzbildung maskiert. Der acylische Charakter wird durch die Fatsache erhärtet, daß Hydrazin eine schwächere Base als Ammoniak ist. Kauffmann

r. M. Lowry. Applications in organic chemistry of the electronic theory of valency. Trans. Faraday Soc. 19, 485—487, 1923, Nr. 56. Nach einer allgemeinen nistorischen Darlegung hebt der Verf. die Punkte hervor, die nach seiner Ansicht die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Theorie der intramolekularen Ionisation bei Doppelbindungen erhärten. Der erste Punkt betrifft die Maleinsäure, in welcher er im Gegensatz zu Thiele kein konjugiertes System annimmt, sondern gekreuzte Polaritäten. Durch Thorpes Untersuchung wurde diese Auffassung bestätigt. Der zweite Punkt ist der Nachweis, daß tautomere Ionen nicht nur isodynamische Hydride, sondern auch koordinierte Metallderivate liefern. Der dritte Punkt bezieht sich auf edie Aktivierung der Moleküle. Es konnte festgestellt werden, daß bei der Addition von Brom an Äthylen ein polarer Katalysator die Reaktion befördert, daß aber eine nichtpolare Oberfläche nicht imstande ist, die Polarität zu entwickeln, welche der Verf. als einen wesentlichen Hauptzug der aktivierten Form des Kohlenwasserstoffs postuliert hat.

R. H. Fowler. Bohr's atom in relation to the problem of covalency. Trans. Faraday Soc. 19, 459-468, 1923, Nr. 56. Der Verf. wirft eine Reihe von Fragen auf, die er diskutiert, ohne zu einem abschließenden Urteil zu gelangen. Was ist die physikalische Auslegung der Kovalenz? Die Antwort ist durch die Vorstellung gegeben, daß die nichtpolare Bindung von der Elektronenverteilung auf zwei Kerne herrührt, im Gegensatz zur polaren Bindung, welche einfach eine elektrostatische Anziehung ist, die aus der Übertragung eines Elektrons vom einen zum anderen Atomsystem resultiert. - Können ungerade Elektronenzahlen anteilig (shared) sein, entweder im allgemeinen oder in speziellen Fällen? In der Chemie ist es gewöhnlich eine gerade Elektronenzahl, welche sich verteilt; gibt es einen physikalischen Grund hierfür? Bietet der Gedanke anteiliger Elektronen Schwierigkeiten in bezug auf gerichtete Valenzen, z. B. bei den Kohlenstoffatomen im Diamant, wo die Bahnen anteiliger Elektronen tetraedrisch angeordnet sein müssen? Es ist möglich anzunehmen, daß die Symmetrie- und Stabilitätsgesetze, welche die Elektronenbahnen in freien Atomen bestimmen, noch in beträchtlicher Ausdehnung sogar für die äußeren Bahnen verbundener Atome bestehen. Dieselbe Frage erhebt sich in bezug auf doppelte und dreifache Bindungen, z. B. beim Sauerstoff und Stickstoff, wo gewöhnlich angenommen wird, daß die Bindungen vom einen Atom tetraedrisch auslaufen, sich aber abbiegen, bis sie entsprechend auf das andere auftreffen (Baeyers Spannungstheorie). - Trägt die physikalische Theorie der Tatsache Rechnung, daß eine vierfache Bindung unmöglich ist, eine Tatsache, welche durch das Ansteigen des Siedepunktes auf 35000 beim Übergang vom Fluor, Sauerstoff und Stickstoff zum Kohlenstoff bewiesen wird? Die Antwort wird durch die tetraedrische Anordnung der Achsen gegeben. - Ist es möglich, auf der Basis der Theorie anteiliger Bahnen eine scharfe Unterscheidung zwischen Kovalenz und Elektrovalenz im Falle des Wasserstoffs zu treffen, wo Zweideutigkeit auftritt, wenn die Frage statisch betrachtet wird? - Kann die Anordnung der verschiedenen Elektronenschalen durch chemische Kombinationen modifiziert werden? - Im Borhydrid B2 H6 ist jedes Boratom mit vier anderen Atomen verbunden. Ist es möglich, daß die Verkettungen zwischen Bor und Wasserstoff eine Verteilung der drei L-Elektronen des Bors mit drei K-Elektronen dreier Wasserstoffatome darstellen, und daß die zwei Boratome durch Anteiligwerden zweier K-Elektronen vereinigt sind? — Im Anion des Kaliumbifluorids, das  $\ddot{F}H\ddot{F}$  geschrieben werden kann, werden zwei Fluoratome durch die gegenseitige Anziehung des Protons zusammengehalten. Ist es möglich, vier der Elektronen als dem Wasserstoff anteilig und als eine Schale oder Gruppe bildend zu betrachten? Dasselbe Problem erhebt sich in einer großen Anzahl von Fällen zyklischer Koordination, wie im

$$\begin{array}{c} \overset{\overset{\bullet}{C}}{\overset{\bullet}{(CH_8)}} \cdot \overset{\bullet}{\overset{\bullet}{\overset{\bullet}{O}}} \\ \overset{\bullet}{\overset{\bullet}{(CH_8)}} \cdot \overset{\bullet}{\overset{\bullet}{\overset{\bullet}{O}}} \end{array} + Na,$$

wo Natrium nur zwei Sauerstoffatomen koordiniert ist. Können die zwei Sauerstoffatome eine Schale von vier Elektronen um das Natriumion hervorrufen, oder ist die Wirkung rein elektrostatisch? Das letztere dürfte wahrscheinlicher sein. — Die

Formulierung des Schwefelhexafluorids als  $\overset{+++}{S}$   $\overset{-}{F}_{6}$  begegnet dem Einwand, daß die Substanz keine der Eigenschaften eines Metallsalzes hat. Andererseits ist es Koordinationsverbindungen von Metallen ähnlich, und so bestehen augenscheinlich Analogien mit den Ionen PtCl" und SiF", welche zur Ansicht führen, daß SiF" ein koordiniertes Radikal und SF6 eine koordinierte Verbindung [S.6F] wie [Mo.6CO] ist. Ist es möglich, daß hier eine Schale mit 12 Elektronen besteht, z. B. daß die Elektronen in Serien zu 2, 8, 12 anstatt zu 2, 8, 8 wie sonst gruppiert sind? - Kobalt hat im ganzen 27 planetarische Elektronen, das Kobaltion Co daher 24. Sind in den Komplexsalzen zwei Elektronen mit jeder der sechs koordinierten Gruppen anteilig, etwa in [Co. 6 CN]", so erwirbt das Kobaltion insgesamt 36 planetarische Elektronen, von welchen 12 anteilig sind. Ist es möglich, diese 12 anteiligen Elektronen so zu einer getrennten Schale zu formulieren, z. B. 2+8+8+6 (nicht anteilig) + 12 (anteilig), daß die sechs Gruppen regulär oktaedrische Symmetrie haben? - Mit Ausnahme der Halogene sind koordinierte Gruppen fast immer an das Metall durch ein Element der ersten oder zweiten kurzen Periode angekettet. Gibt es einen Grund, zu vermuten, daß das Anteiligwerden der Elektronen auf zwei Kerne im Falle schwerer Elemente schwieriger ist als bei leichteren? - Ist es möglich, eine physikalische Erklärung für die Duldung unvollständiger Elektronenschalen zu finden, z. B. für das Sextett in Carbonat- und Nitrationen, ferner für die unvollständigen Schalen in koordinierten Verbindungen, wie K<sub>4</sub>[Fe.6CN], [Cr.6NH<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>[Pd.4Cl], K<sub>2</sub>[Pt.4Cl], K<sub>2</sub>[Ni.4CN] und Nickeldioxim? - Das Zinkion Žn, welches die richtige Elektronenzahl für eine vollständige Schale hat, bildet, wenn es mit vier Gruppen koordiniert ist, nur sehr wenige Koordinationsverbindungen, und diese sind weniger stabil als die des Nickels. Das Kupferion Ču dagegen bildet Koordinationsverbindungen mit der korrekten Elektronenzahl, z. B. [Cu.4CH3CN]NO3. Kann dies durch die Atomstruktur dieser Elemente erklärt werden? Diese Verhältnisse finden durch die Beständigkeit der 18 Elektronen enthaltenden Schale ihre Auslegung. KAUFFMANN.

Sir Joseph John Thomson. The Electron in Chemistry. Part II A. Gen. Electr. Rev. 26, 632-644, Nr. 9. Part II B, ebenda, S. 708-718, Nr. 10. Part III, ebenda, S. 766-779, Nr. 11. Part IV, ebenda, S. 841-858, Nr. 12. Im wesentlichen derselbe Inhalt wie in der schon referierten Arbeit, Journ. Franklin Inst. 195, 593, 737; 196, 1, 1923. Vgl. diese Ber. S. 228, 229.

N. V. Sidgwick. The nature of the non-polar link. Trans. Faraday Soc. 19, 469-475, 1923, Nr. 56. Die vom Verf. als Ausgangspunkt gewählte Annahme, daß die

Bahn eines teiligen Elektrons jeden von den beiden aneinandergehefteten Kernen umschließt, hat zur Voraussetzung, daß alle irgend einem Atom teiligen Elektronen durch ihre Perinuclea in rechter Reihenfolge passieren und daß deshalb ihre Perioden übereinstimmen müssen. Die Perioden aller binuklearer Bahnen müssen in einer Atomkette die gleichen sein oder rational differieren. Die binuklearen Bahnen machen verständlich, warum zwei Elektronen für Verkettungen erforderlich sind; sie ordnen sich so an, daß immer eines für das Zusammenhalten der Kerne wirksam ist. Eine Bahn, welche beide Kerne umringt und dicht an sie herantritt, nimmt an der Konstitution beider teil. Die Theorie binuklearer Bahnen genügt der Forderung freier Rotation bei einfach verketteten Kohlenstoffatomen und geometrischer Isomerie bei doppelt gebundenen. Die Baeyersche Spannungslehre bedeutet, daß die Elektronenbahnen abgebogen werden; die größte Abbiegung besteht bei Doppelbindungen, welche als kleinste Ringe aufzufassen sind, und erklärt sich durch die gegenseitige Abstoßung der kreisenden vier Elektronen. Die Verzerrung der Bahnen vermindert die Stabilität der Bindung und infolge der Gegenwart von vier Elektronen wird ein Zwang auf deren Rotation um die Verbindungsliuie der Atome ausgeübt. — Die Annahme Lowrys, daß Doppelbindungen aus einer polaren und einer nichtpolaren bestehen, begegnet ernsten Einwänden, denn sie gibt keine Erklärung für den Unterschied in der Drehungsfreiheit von einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Wenn Doppelbindungen polar wären, müßten sie Additionsprodukte mit polaren Substanzen wie Chlorwasserstoff weit leichter geben als mit nichtpolaren wie Chlor; dies trifft z. B. für Äthylen nicht zu. Ungesättigte Verbindungen haben keine der Eigenschaften polarer Substanzen. Butadien

müßte eine Art intramolekulares Salz sein, in seinen physikalischen Eigenschaften dem Glycin ähneln und wie dieses Salze mit starken Säuren und starken Basen bilden. Kohlenstoff zeichnet sich, abgesehen von den inerten Gasen, vor allen anderen Elementen durch die Unfähigkeit zur Ionenbildung aus. — Um die Koordinationslehre zu deuten, bedarf man keiner Annahme einer anderen Art von Valenz als polare und nichtpolare Bindungen. Eine einwertige Gruppe (Cl oder NO<sub>2</sub>) steuert eine Elektronenbahn dem Zentralatom bei; Gruppen, welche als unabhängige Moleküle existieren können (NH<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>O), steuern zwei bei. Ist der resultierende Komplex ein Ion, ist seine Elektrovalenz zu addieren oder subtrahieren. Auf diese Weise erhält man einen Wert für die Anzahl Bahnen, welche zum Atom in der Verbindung hinzugekommen sind und urch Addition der Atomnummer die effektive Atomnummer, z. B.:

Bei den meisten der 6-koordinierten Derivaten der Übergangselemente ist die effektive Atomnummer die des nächsten inerten Gases. Das vertraute Oktett ist hier durch vine stabile Gruppe von 12 Elektronen ersetzt worden, die sich in 6 Paaren binuklearer Bahnen bewegen. Hohe Koordinationswerte zeigen sich bei gewissen organischen Verbindungen, besonders bei denen des Acetylacetons. Diese bilden sich beim Ersatz

eines Wasserstoffatoms in der Enolform HO.C(CH3) = CH-CO-CH3 durch ein Metall, welches sich nach Morgans Chelate-Theorie unter Übertragung eines Elektrons vom Carbonylsauerstoff mit diesem verbindet:

Der organische Rest, der mit dem Buchstaben A abgekürzt wird, zählt für die Kovalenz mit 2 und für die effektive Atomnummer mit 3. Damit kommt:

Jede Quantengruppe ist in Klammern eingeschlossen und die Subgruppen teiliger Elektronen sind unterstrichen. Beim Bor existiert die Verbindung [BA2]X, nicht aber die Verbindung BA3, und damit wird ersichtlich, daß eine Subgruppe von 6 nicht die nächste nach einer Gruppe von 2 sein kann, sondern nur die nächste nach einer Subgruppe von 4. Daraus folgt, daß eine Kovalenz von 6 nur nach Neon möglich ist, wenn die beiden Vierer der 2-Quantengruppe aufgefüllt sind. - An weiteren Beispielen von Acetylacetonverbindungen läßt sich zeigen, daß, nachdem die 18 Bahnen der 3-Quantengruppe vollständig sind, eine Kovalenz von 8 möglich wird.

Bei den 4-kovalenten Verbindungen der Übergangselemente ist die Symmetrie nicht \*tetraedrisch, sondern eben, und dies zeigt, daß 2 von den 6 Gliedern abwesend sind. - Von den vielen anderen organischen Komplexverbindungen hat das Natriumderivat des Pseudoindoxyls:

besonderes Interesse, weil es die ersterkannte Verbindung mit 4-kovalentem Natrium ist. KAUFFMANN.

T. Martin Lowry. Intramolecular ionisation in organic compounds. Trans. Faraday Soc. 19, 488-496, 1923, Nr. 56. Während gewöhnlich ein vollkommener Ausgleich zwischen der Kernladung jedes Atoms und der umhüllenden Elektronenschale stattfindet, ist in gewissen Fällen die Ladung der Schale zu groß oder zu klein, z. B. beim Stickoxydul:

	: ö :	: C:	:0:	: 0 :	: N:	: N :
K-Elektronen	2	2	2	2	2	2
L-Elektronen, teilig	2	4	2	2	4	2
unteilig.	4	0	4	4	0	4
Gesamte Elektronenzahl Kernladung	8	6	8	8	6	7
Resultierende Ladung .	0	0	0	0	+1	$\phantom{00000000000000000000000000000000000$

Die übrigbleibenden Ladungen können in die Formel des Stickoxyduls entweder in der Form  $0=\hat{N}=\hat{N}$  oder in der Form  $0=N\cong N$  eingeschrieben werden. Derartige intramolekulare Ionisationen sind auch in den Oxysäuren  $H_4SiO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  und  $HClO_4$  anzunehmen:

In der organischen Chemie erhält man für die einfachen Kohlenwasserstoffe Formeln wie:

Der Ruhezustand eines Moleküls ist nicht notwendigerweise identisch mit der reaktiven Phase, und daher ist die Annahme nicht nötig, daß eine polare Doppelbindung immer die stabilste Form einer ungesättigten Verbindung darstellt. Sie ist die aktivierte Form. Die organischen Verbindungen sind in zwei Klassen einzuteilen, je nachdem die normale Struktur polar und daher reaktionsfähig oder nichtpolar ist, und dann erst durch Isomerisierung in eine polare Form übergehen muß, um reagieren zu können. Zu der ersten Klasse gehören metallorganische Substanzen wie:

$$\label{eq:def_def} \ddot{Z}_{n}^{\uparrow} \Big\backslash_{\overline{C}\,H_{3}}^{\overline{C}\,H_{3}}, \qquad \qquad \dot{M}_{g}^{\uparrow} \Big\backslash_{\overline{J}}^{\overline{C}\,H_{3}},$$

die nur in polarer Form existieren, und in welchen das Methyl als Anion an das metallische Kation durch elektrostatische Kräfte gebunden ist. Ferner gehören Salze hierher, und wie im Beispiel des Natriumacetats die Polarität sich gestaltet, zeigt die Formulierung:

$$\vec{N}$$
a $\langle \vec{0} \rangle$  $\vec{C}$ .  $CH_3$ .

Ferner sind die Substanzen mit "induzierter abwechselnder Polarität" anzuführen, für welche Metalle, fünfwertiger Stickstoff und auch Wasserstoff als "Schlüsselatome" funktionieren können. — Die Reaktionsfähigkeit einer ungesättigten Verbindung wird durch die Bereitschaft gemessen, mit welcher eine doppelte Kovalenz in eine gemischte Doppelbindung überführbar ist. Diese Überführung ist häufig mit Schwierigkeiten verknüpft, und so ist das Sauerstoffgas O=O gewöhnlich nicht als ungesättigt klassifiziert, weil es sehr inert ist und aktiviert zu werden verlangt, z. B. durch Hitze oder durch Katalysatoren. Verbindungen, welche, um zu reagieren, vorher Aktivierung

erfordern, sind wahrscheinlich im nichtpolaren Zustand, während augenblickliche Reaktionsfähigkeit auf bestehende Ionisierung hinweist, ob die Ionen nun frei oder gebunden sind. In Abwesenheit eines Metallions oder eines sonstigen kräftigen Schlüsselatoms besteht keine Garantie, daß der polare Zustand des Moleküls sich auch im Ruhezustand behauptet; so ist im Falle des Äthylens der Kohlenwasserstoff selbst inert und wird erst unter dem Einfluß ionisierbarer Reagenzien reaktionsfähig. Die Entscheidung, ob ein Molekül in der Ruheform aktiv oder inaktiv ist, kann nur durch Versuche beigebracht werden, und vorläufig lassen sich allgemeine Regeln hierüber noch nicht ableiten. - Die Theorie gemischter Doppelbindungen führt zu einer neuen Auslegung der von Thiele entwickelten Konjugationslehre. Ein konjugiertes System enthält in seiner reaktionsfähigen Form eine ungebrochene Reihe positiver und negativer Ladungen auf abwechselnden Atomen. Die fundamentale Abweichung von Thieles Theorie tritt in der Maleinsäure HO-CO-CH=CH-CO-OH hervor, in welcher die Konjugation durch nicht übereinstimmende Polaritätsreihen zerstört wird. Die Maleinsäurestruktur erscheint nun nicht mehr als eine besonders stabile, sondern infolge der gekreuzten Polaritäten als eine relativ unstabile. Abspaltung von Kohlendioxyd oder Anlagerung von Wasser und Alkohol sind Vorgänge, welche sich wahrscheinlich vollziehen, solange sich das Molekül im reaktionsfähigen oder polaren Zustand befindet. Auch die Isomerisierung beim Kochen mit starken Alkalien dürfte den Weg über eine polare Form nehmen. - Für die Tautomerieerscheinungen hat sich der Begriff des multipolaren Ions als wichtig erwiesen. Es sind hierunter Ionen zu verstehen, welche eine Reihe positiver und negativer Ladungen gleichzeitig besitzen; z. B. kann ein einwertiges Ion drei negativ geladene Atome enthalten, welche, indem sie mit zwei positiv geladenen abwechseln, doch nur die Nettoladung - 1 ergeben. Ein derartiges multipolares Ion ist im Natriumsalz des Acetessigesters, in welchem das Metall als Schlüsselatom für die induzierte abwechselnde Polarität dient, anzunehmen:

 $CH_3 \cdot C(\bar{O} \stackrel{\uparrow}{Na}) : CH \cdot CO \cdot OC_2H_5 \longrightarrow \stackrel{\uparrow}{Na} \stackrel{\bar{O}}{O} \cdot \stackrel{\dot{C}}{C}(CH_3) : \stackrel{\bar{C}}{C}H \cdot \stackrel{\dot{C}}{C}(OC_2H_5) : \stackrel{\bar{O}}{O}.$  Je nach dem Pol des Ions, an welchen sich das Wasserstoffion anheftet, entsteht der Acetessigester in einer Enol- oder Ketoform. Kauffmann.

G. Tammann. Über chemische Veränderungen auf Gleit- und Spaltebenen von Kristallen. ZS. f. anorg. Chem. 130, 87—92, 1923, Nr. 1. Wenn man auf Grund der Gleichgewichte zwischen silikatischen, sulfidischen und metallischen, flüssigen Schichten die Resultate der seismischen Forschung deutet, kann man die Zusammensetzung der drei Schichten der Erde schätzen. Das Resultat ist in einer Tabelle wiedergegeben. Die oberste Schicht besteht aus Silikaten; der metallische Kern ist ein Nickeleisen, dessen Gehalt an Ni dem mittleren des meteorischen Fe entspricht. Der Dichte 5,6 der Zwischenschicht entspricht die Dichte einer Mischung von 20 Proz. Fe, 70 Proz. FeS und 10 Proz. FeO + Silikat. Fe und FeS mischen sich in flüssigem Zustand in allen Verhältnissen; ein Zusatz von FeO und Silikat bewirkt eine starke Entmischung. Es bilden sich zwei Schichten; die sulfidreiche entspricht der angegebenen, die eisenreiche, metallische enthält 6 Proz. FeS.

Franz Simon und Clara v. Simson. Die Kristallstruktur des Chlorwasserstoffs. ZS. f. Phys. 21, 168—177, 1924, Nr. 3. Es wird eine Apparatur beschrieben, die es ermöglicht, die Kristallstruktur kondensierter Gase mit Hilfe von Röntgenstrahlen zu ermitteln. Das Wesentliche ist, daß das zu untersuchende Gas an einer durch die Achse einer vakuumdichten Debye-Scherrer-Kamera geführten Kapillaren kondensiert wird. Die Kühlung der Kapillaren geschieht durch Hindurchleiten von

in flüssiger Luft gekühltem Wasserstoffgas. — Auf diese Weise wurde der nach Eucken in zwei Modifiaktionen kristallisierende Chlorwasserstoff untersucht. Die über 98° abs. stabile Modifikation zeigt ein kubisches flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten 5,50  $\pm$  0,05 Å, in Übereinstimmung mit der pyknometrisch neu bestimmten Dichte  $d_{T\,=\,1070}=1,46\,$ 9. Die zweite Modifikation ( $d_{T\,=\,810}=1,50\,$ 7), die unterhalb 98° abs. stabil ist, zeigte eine kompliziertere Struktur, die sich aus der Debye-Scherrer-Aufnahme nicht deuten ließ. — Berechnet man nach Bragg den Raumerfüllungsradius des Wasserstoffs unter Annahme eines Ionengitters, so erhält man einen sehr unwahrscheinlichen Wert und damit einen neuen Anhaltspunkt für ein Molekülgitter des HCl. Die Tatsache, daß der Chlorwasserstoff mit steigender Temperatur in ein symmetrischeres Gitter übergeht, wird dadurch erklärt, daß bei höherer Temperatur das Kraftfeld des Moleküls durch dessen Rotation symmetrischer wird; für eine solche Rotation spricht auch die sprunghafte Zunahme der spezifischen Wärme am Umwandlungspunkt.

F. Simon und Cl. v. Simson. Die Kristallstruktur des Argons. Naturwissensch. 11, 1015, 1923, Nr. 52. Mit der gleichen Apparatur (siehe vorstehendes Referat) wird unter Benutzung von flüssigem Wasserstoff als Kühlmittel die Struktur des Argons bestimmt. Es ergibt sich ein kubisches flächenzentriertes Gitter (dichteste Kugelpackung) mit der Konstanten 5,43 Å. Daraus berechnet sich eine Dichte von 1,65, gegenüber einer Flüssigkeitsdichte am Schmelzpunkt von 1,42. Der nach Bragg errechnete Atomradius beträgt 1,92 Å.

William Bragg and Gilbert T. Morgan. Crystal Structure and Chemical Constitution of Basic Beryllium Acetate and Propionate. Proc. Roy. Soc. London (A) 104, 437-451, 1923, Nr. 727. Die Verff. untersuchen die Kristallstruktur des basischen Berylliumacetats Be<sub>4</sub> O. (CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>, Schmelzpunkt 285 bis 286<sup>9</sup>, Propionats Be<sub>4</sub>O.(CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>COO)<sub>6</sub>, Schmelzpunkt 133 bis 135° und des Acetatpropionats Be<sub>4</sub>O ·(CH<sub>3</sub>.COO)<sub>3</sub>.(CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.COO)<sub>3</sub>, Schmelzpunkt 127°. Die Salze wurden durch Auflösen von Be (OH), in den entsprechenden Säuren hergestellt, das Acetatpropionat durch Behandeln des basischen Propionats mit Acetylchlorid. Das basische Acetat kristallisiert regulär und ist einfach brechend. Die Röntgenuntersuchung nach der Pulvermethode ergab eine Kantenlänge des Elementarwürfels von 15,92 Å, D=1,39. Das Elementarparallelepiped zeigt Diamantstruktur und enthält acht Moleküle. Die Stelle eines C-Atoms in Diamanten nimmt hier ein ganzes Be<sub>4</sub>O. (CH<sub>3</sub>. COO)<sub>6</sub>-Molekül ein. Das Molekül selbst zeigt Tetraederstruktur. Der Mittelpunkt des Tetraeders wird von dem O-Atom eingenommen, während die vier Be-Atome auf den Verbindungslinien vom Mittelpunkt zu den Tetraederecken liegen. Die sechs Acetatradikale müssen symmetrisch in Ebenen angeordnet sein, welche senkrecht zu den Seitenkanten des Tetraeders stehen und in welchen die jeweils gegenüberliegenden Seitenkanten liegen. Im Elementarkubus sind die Moleküle so angeordnet, daß je zwei um 1/4 der Raumdiagonale gegeneinander verschobene Tetraeder spiegelbildlich zueinander stehen, deren Kanten parallel zu den Raumdiagonalen des Elementarwürfels verlaufen. Ein experimenteller Beweis für die Tetraedersymmetrie des Moleküls ist das Auftreten der (222)-, (442)- und (622)-Reflexionen, welche bei Kugelsymmetrie der reflektierenden Zentren verschwinden müßten. An Diamant, wo die Tetraedersymmetrie des C-Atoms nur schwach ausgebildet ist, sind diese Reflexionen nur in äußerst geringer Intensität zu beobachten. Beim Be, O. (CH3. COO), treten sie jedoch relativ stark auf. - Das basische Berylliumpropionat ist monoklin prismatisch. a = 16,00, b = 9,76, c=9.15 Å,  $\beta=116^{\circ}$ . Das Elementarparallelepiped enthält zwei Moleküle, d=1.25. Die (001)-Fläche ist wie beim Naphthalin zentriert. Das Propionatmolekül selbst kann keinen höheren Symmetriegrad besitzen, obwohl es annähernd zentrosymmetrisch ist. Durch Hinzutreten der CH<sub>2</sub>-Gruppe ist aber die hohe Molekülsymmetrie vollkommen zerstört worden. — Das basische Berylliumacetatpropionat zeigt eine sehr niedere Symmetrie. In Ermangelung größerer Kristalle konnte sie nicht bestimmt werden. K. Becker.

W. Rosenhain. The inner structure of alloys. Journ. Inst. Metall. 30, 3-26, 1923, Nr. 2. Verf. unternimmt den Versuch, die Eigenschaften von Legierungen, insbesondere von Mischkristallen, aus ihrem Gitteraufbau zu erklären. Die Röntgenanalyse beweist, daß Mischkristalle durch Ersatz je eines Atoms des Grundstoffes durch ein Atom des Zusatzstoffes unter Änderung der Gitterparameter entsprechend der Mischungsregel entstehen. Infolge der Abweichungen in den Abmessungen des lösenden und des gelösten Atoms entstehen bei Mischkristallbildung örtliche oder ausgedehntere Störungen, die den unmittelbaren Grund einer Reihe von Eigenschaftsänderungen abgeben. Die Deformation eines Gitters führt schließlich stets zum Zusammenbruch; bei Wärmezuführung durch Schmelzen, bei Legierung durch Sättigung und Bildung einer neuen Kristallart, bei mechanischer Beanspruchung durch Überschreiten der Elastizitätsgrenze, Fließen und Bildung einer neuen Phase. Je größer die Abweichungen in den Gitterparametern der Elemente, desto stärker ist die Wirkung auf zahlreiche Eigenschaften. So nimmt die Sättigungsgrenze mit zunehmendem Unterschied in den Gitterparametern ab. Die Härte bzw. der Widerstand gegen Gleiten werden infolge Verkrümmung der dicht besetzten Gitterebenen erhöht. Stoffe von ursprünglich großer Härte vertragen größere Störungen und neigen infolgedessen stärker zu Mischkristallbildung. Der Schmelzpunkt wird durch Eintreten eines größeren Atoms in das Gitter herab-, durch Eintritt eines kleineren heraufgesetzt. Die örtliche Störung bedingt ein Schmelzintervall, dessen Größe ebenfalls vom Unterschied in den Gitterparametern abhängig ist. - Diffusion im festen Zustand wird mechanisch durch atomares Gleiten infolge Wärmespannungen erklärt, ist also auf plastische Stoffe bei höheren Temperaturen beschränkt. Die elektrische Leitfähigkeit wird mit Fortpflanzung elastischer Störungen durch Kugeln verglichen. Unterschiede in deren Abmessungen und nicht geradlinige Anordnung erhöhen den Energieverlust bei elastischen Wellen, dementsprechend auch bei Fortpflanzung elektrischer Energie, verhindern die Überleitfähigkeit und setzen den Temperaturkoeffizienten herab. Die elastische Hysteresis sollte danach bei Mischkristallen größer als bei reinen Stoffen sein. - Metallide sind häufig durch komplizierteren Aufbau (geringere Symmetrie) und damit zusammenhängende Sprödigkeit ausgezeichnet. Ist der Aufbau von Verbindungen, zu denen auch die Metallide zu rechnen sind, wie bei gewissen Chloriden einfach, so gibt es keinen Weg, zwischen Metalliden und Mischkristallen einen Unterschied zu machen. - Der Zusammenhang in kristallinen Aggregaten erfolgt durch eine amorphe Phase des Stoffes, die die Korngrenzen bildet. Eine regelmäßige elastische Verkrümmung, also ein kristalliner Aufbau der Korngrenzen ist bei deren geringen Abmessungen ausgeschlossen. G. SACHS.

G. Tammann und Q. A. Mansuri. Über die Härte der Amalgame des Sn. Pb, Zn, Cd und Cu, sowie der ternären Amalgame Ag Sn Hg. ZS. f. anorg. Chem. 132, 65—76, 1923, Nr. 1. Zusatz eines fremden Metalls erhöht die Härte einiger Metalle, wenn beide miteinander Mischkristalle bilden, und es wird untersucht, ob auch kleine Zusätze von Hg zu den obengenannten Metallen härtend wirken. Die Härtemessung geschah durch Eindrücken eines halbkugelig abgeschliffenen Stahlstiftes, der Durchmesser des Eindrucks (mittels Okularmikrometers auf 0,01 mm meß-

bar) gibt ein Maß für die Härte. - Sn Hg. Der gesättigte Mischkristall enthält nach van Heteren (ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. 42, 129, 1905) bei 200 18 Proz. Hg, alle Sn-Amalgame (0 bis 30 Proz. Hg) werden in den ersten 48 Stunden nach dem Gießen härter, es beweist das jedoch nicht, daß der Mischkristall selbst sich härtet, vielleicht handelt es sich um eine Diffusion von Hg in die äußere, infolge rascherer Abkühlung Hg-ärmere Zone. Bei 10 Proz. Hg ausgesprochenes Härtemaximum; trotz leichter Beweglichkeit der Hg-Atome ist das Amalgam beträchtlich härter als Sn. PbHg verhalt sich fast gleich, doch ist die Nachhärtung geringer. ZnHg. Der gesättigte Mischkristall enthält 69 Proz. Hg, Nachhärtung bei Amalgam mit mehr als 15 Proz. Hg sehr deutlich, Härtemaximum bei etwa 25 Proz. Hg. Bei CdHg liegen zwei Reihen von Mischkristallen vor (vgl. Bijl, ZS. f. phys. Chem. 41, 663, 1902), bei 200 von 0 bis 29 Proz. Hg die erste, von 50 bis 74 Proz. die zweite. Zwischen 29 und 50 Proz. bestehen die Amalgame aus gesättigten Mischkristallen beider Reihen. Amalgame von 74 bis 96 Proz. Hg bestehen aus gesättigten Mischkristallen mit 74 Proz. Hg und der gesättigten Lösung von 96 Proz. Hg. Nachhärtung ist infolge rascher Hg-Diffusion schon nach 24 Stunden beendet. Härtemaximum liegt bei 7,5 Proz. Hg. Die Korngröße der Amalgame der Mischlücke ist gering und läßt sich durch Tempern nicht nennenswert vergrößern. — Bei Cu-Amalgamen ist die Härte weitgehend abhängig von der Temperatur, bei der sie erhärten, weil die Geschwindigkeit der Bildung der verschiedenen Kristallarten gering ist. Maximale Härtungsgeschwindigkeit liegt bei 500. Maximale Härte bei 35 Proz. Cu. - Bei Pb, Sn, Cd, Zn wächst der Hg-Gehalt (in Prozenten) der härtesten Amalgame mit der Härte der gelösten Metalle. Der Hg-Gehalt der Amalgame, deren Härte gleich der der freien Metalle ist, ist merkwürdig hoch, nämlich 27 (Pb), 29 (Sn), 12 (Cd) und 53 (Zn) Proz. Hg, ein Mischkristall kann also die Härte seiner Komponente haben, selbst wenn von vier Atomen drei beweglich sind. Das Verhältnis des ternären Systems Ag Sn Hg ist nur an Hand des Zustandsdiagramms (Knight, Journ. Chem. Soc. London 103, 247, 1914), in das Verf. die Kurve maximaler Härte eingetragen hat, zu erklären. Es ergibt sich, daß das übliche Zahnplombenamalgam erheblich mehr Hg enthält, als der maximalen Härte entspricht, und es ist anzunehmen, daß man unter Verwendung feinst gepulverter Hg- und Sn-ärmere, daher härtere und säurebeständigere Amalgame verwenden könnte.

F. Stäblein. Über den Einfluß des gebundenen Kohlenstoffs usw. ZS. f. Phys. 22, 346, 1924, Nr. 5. Berichtigung. SCHEEL.

P. Oberhoffer, K. Daeves und F. Rapatz. Nachprüfung der Löslichkeitslinie für Kohlenstoff in Chrom- und Wolframstählen. Stahl u. Eisen 44, 432—435, 1924, Nr. 16. Je 13 geschmiedete Cr- und W-Stähle (bis 15 Proz. Cr bzw. 13 Proz. W) wurden an einem Ende auf etwa 1200° erhitzt, abgeschreckt und metallographisch über die ganze Länge untersucht (stetige Gefügeanalyse). Die danach ermittelten Löslichkeitsgrenzen für C sind in zwei Diagrammen wiedergegeben. Sie stimmen bei den Cr-Stählen im wesentlichen mit den von Russel gefundenen überein, während die früher von Oberhoffer und Daeves ermittelten dem Verlauf der eutektoiden Linie entsprechen.

H. J. van Royen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom. Stahl u. Eisen 44, 393-397, 1924, Nr. 15. Der Bericht ist ein Auszug aus dem Bericht Nr. 36 des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Seine Ergebnisse ür die gewichtsanalytische C-Bestimmung durch Verbrennen der Probe im O-Strom

sind etwa dahin zusammengefaßt, daß die Verwendung feuchten Sauerstoffs und die Benutzung einer Chromschwefelsäurevorlage oder an Stelle dieser einer Kupfernetzspirale mit Bleichromat im Verbrennungsrohr empfohlen wird. Ein Kupferoxydrohr wird entbehrlich, falls ein O-abgebender Zuschlag angewendet wird. Die besten Temperaturen und notwendigen Verbrennungszeiten sind: ohne Zuschlag für Ferrowolfram und -molybdän 900° in 15 Minuten; bei Zuschlag von Bleisuperoxyd für C-Stahl, Si-Stahl, Ferrovanadin und -aluminium 900° in 15 Minuten, für Mn-Stahl, Schnelldrehstahl und Ferrosilicium 1100° in 15 Minuten; bei Zuschlag von weichem Stahl und Bleisuperoxyd für Ferrochrom 1200° in 30 Minuten; bei Zuschlag von Kupferoxyd für C-Stähle 1000° in 15 Minuten; bei gleichem Zuschlag für Ferrochrom 1200° in 30 Minuten. C-Stähle lassen sich auch im Luftstrom bei 1200° in 15 Minuten verbrennen, falls man sie mit der dreifachen Menge Kupferoxyd mischt.

Léon Guillet. Conductibilité éléctrique de l'aluminium commercial. Influence des empuretés et des traitements. Rev. Metall. 21, 12-17, 1924, Nr. 1. [S. 912.]

G. SACHS.

## 5. Elektrizität und Magnetismus.

Wm. F. Roeser. An adjustable scale for electrical instruments. Journ. Opt. Soc. 8, 169-171, 1924, Nr. 1. Verf. beschreibt Herstellung und Anwendungsweise einer regulierbaren Skale für elektrische Meßinstrumente. Die Skale soll den Beobachter befähigen, eine unmittelbare und genaue Messung irgend einer physikalischen Erscheinung vorzunehmen, welche abhängig ist von dem das Meßinstrument durchfließenden Strom und soll das Anbringen von Ablesungskorrektionen überflüssig machen. — Die neue Skale besteht aus zwei parallelen Teilen, von denen der eine starr und fest angeordnet ist, während der andere, welcher aus einem elastischen Material besteht, beweglich ist. Die feste Skale entspricht der der gebräuchlichen elektrischen Meßinstrumente und ist je nach Art des Instrumentes in Strom- oder Spannungseinheiten geteilt. Die elastische Skale, die beispielsweise aus Gummi hergestellt sein kann, ist, je nach Art der Messung mit einer entsprechenden Eichung versehen und mit Befestigungsklammern eingespannt. Die beiden Skalen sind seitlich nebeneinander befestigt, derart, daß der Zeiger des Instrumentes beide Skalen gleichzeitig überstreicht. Die Form der Skalen richtet sich nach der Type und Skalenform des verwendeten Meßinstrumentes. - Die neue Skaleneinrichtung ist bei elektrischen Temperaturmessungen mit bestem Erfolg angewendet worden. GEYGER.

F. Adcock and E. H. Wells. Temperature measurement with the Einthoven galvanometer. Journ. Inst. Electr. Eng. 61, 1115—1120, 1923, Nr. 323. Zur Messung von Augenblickstemperaturen bei veränderlichen Vorgängen (Temperaturen bei Gasmaschinen usw.) wollen die Verff. Platinthermometer in Verbindung mit dem Einthovenschen Saitengalvanometer verwenden. Das Thermometer wird in der Wheatstoneschen Brücke benutzt, wobei aber die Temperaturänderungen durch Ausschlag gemessen werden. Zur Prüfung auf Brauchbarkeit der Methode werden Räume konstanter, aber verschieden hoher Temperatur verwendet, durch welche das Thermometer mit einer bestimmten Geschwindigkeit hindurchgeführt wird. Doch zeigen sich so große Differenzen zwischen der durch das Thermometer angezeigten und der wirklichen Temperatur, daß (wie zu erwarten war) die Meßmethode für den beabsichtigten Zweck nicht brauchbar erscheint.

- A. Palm. Ein absolutes Voltmeter für 250000 Volt Effektivspannung. ZS. f. techn. Phys. 1, 137—146, 1920, Nr. 7. Zur Eichung von Hochspannungsvoltmetern wurde eine Normalspannungseinrichtung zur Messung von Effektivspannungen bis 250 kV entwickelt. Das elektrostatische Voltmeter hat Stickstoff von 12 Atm. Druck als Isolierstoff, so daß seine Abmessungen klein bleiben. Es besteht aus einer doppelten Spannungsstromwage. Zwei bewegliche Elektrodenplatten mit Schutzringen sind in symmetrischer Lage starr mit einem Wagebalken verbunden. Ihnen stehen die festen Elektrodenplatten gegenüber. An den Enden des Wagebalkens sitzen Stromspulen, die in feste Stromspulen hineinragen. Die vier Spulen werden von einem Gleichstrom durchflossen. Im Fall des Gleichgewichts ist der Strom J proportional der angelegten Wechsel-Hochspannung V, so daß ein Drehspulamperemeter direkt in effektiven Kilovolt geeicht werden kann.
- H. Hermann. Theorie absoluter Vorlesungs-Elektrodynamometer. ZS. 1. Instrkde. 43, 351—357, 1923, Nr. 12. Für Vorlesungszwecke werden Dynamometer verschiedener Art beschrieben, bei denen sich die Stromwirkung aus den Abmessungen der Spulen usw. verhältnismäßig einfach berechnen läßt. Die hierzu erforderlichen Gleichungen werden angegeben und besprochen.

  W. JAEGER.
- Heinrich Kafka. Über elektrische Meßinstrumente für Wechselstrom mit elektromagnetischem Richtmoment. Elektrotechn. u. Maschinenbau 42, 1—5, 1924, Nr. 1. Statt der Richtkraft von Federn benutzt der Verf. ein elektromagnetisches Richtmoment, das durch die Induktionswirkung einer festen Feldspule auf eine kurzgeschlossene Drehspule erzeugt wird. Die Richtkraft kann durch Veränderung des Blindleitwertes der Kurzschlußspule variiert werden. Das Meßmoment, das der Richtkraft das Gleichgewicht hält, kann in einem elektrisch und magnetisch vollkommen getrennten Meßwerk erzeugt werden. Ein Instrument dieser Art mit Doppelspule (Kurzschluß- und Meßstromspule) wird auf Vorschlag des Verf. von Siemens & Halske als Anzeigeinstrument für Wechselstrombrücken verwendet; auf diese Anwendung wird näher eingegangen.
- Ralph D. Mershon. A Scheme for Measuring Voltage Peaks. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 43, 156—158, 1924, Nr. 2. Der durch eine Ventilröhre gleichgerichtete Wechselstrom wird durch ein Gleichstrompotentiometer kompensiert. An einem eingeschalteten Telephon kann man erkennen, wenn die Gleichstromspannung gerade gleich der Spitzenspannung des Wechselstroms ist; in diesem Fall verschwindet der Ton im Telephon. Es werden zwei verschiedene Schaltungsweisen angegeben. Die Apparatur soll leicht transportabel und bequem zu handhaben sein. W. Jaeger.
- A. C. Longden. Standard cell construction. Phys. Rev. (2) 23, 113, 1924, Nr. 1. (Kurzer Sitzungsbericht.) Die relativen Vorzüge der Clark- und Westonelemente werden diskutiert und Verbesserungen für die Clarkelemente vorgeschlagen.

  W. JAEGER.
- Warren C. Vosburgh and Marion Eppley. The effect of various preparations of mercurous sulfate on the electromotive force and hysteresis of Weston standard cells. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 104—111, 1924, Nr. 1. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von v. Steinwehr (ZS. f. Elektrochem. 12, 578, 1906) zeigen die Verff., daß die EMK von Westonelementen, die mit fein zerteiltem Mercurosulfat hergestellt sind, um 4 bis 10 Mikrovolt höher ist, als bei grobkörnigem Salz. Auch die Hysteresis der Elemente ist je nach der Korngröße

des Mercurosulfats verschieden; sie ist praktisch Null bei feinkörnigem, grauem Sulfat. Die Zufügung von Säure zu dem Element soll die Hysteresis wesentlich verringern. W. JAEGER.

Mitteilungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Bekanntmachung über die Prüfungen und Beglaubigungen durch die Elektrischen Prüfämter. Nr. 175. Elektrot. ZS. 45, 307, 1924, Nr. 14.

Douglas C. Gall. A New A. C. Potentiometer. Electrician 90, 360-361, 1923. Verf. beschreibt einen von ihm entworfenen Wechselstromkompensator, bei dem die in bezug auf Amplitude und Phase veränderliche Kompensationsspannung aus zwei hintereinander geschalteten, um 900 in der Phase gegeneinander verschobenen Teilspannungen zusammengesetzt wird. Die beiden Teilspannungen können an zwei mit Stromwendern ausgestatteten Kompensationsapparaten einreguliert werden. Bei Benutzung der Stromwender ist man in der Lage, Spannungsvektoren in allen Quadranten zu kompensieren. Der eine Kompensationswiderstand ist unmittelbar, der andere unter Zwischenschaltung eines Kondensators mit der Wechselstronguelle verbunden, an welche das McGobjekt ebenfalls angeschlossen ist. Eine Hilfskompensationsvorrichtung mit Lufttransformator ermöglicht die 900-Phasenverschiebung zwischen den beiden die Kompensationswiderstände durchfließenden Meßströmen sehr genau einzustellen. Als Nullinstrument wird vorzugsweise ein Vibrationsgalvanometer verwendet. Die Widerstandsspulen sind kapazitäts- und induktionsfrei gewickelt, die Klemmen und Umschalter haben eine für vorliegende Zwecke besonders geeignete Konstruktion. - Der Apparat, welcher bei niederen und mittleren Frequenzen anwendbar ist, wird von der Firma H. Tinsley & Co., London, in den Handel gebracht.

- J. W. Legg. Expansion of Oscillography by the Portable Instrument. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 42, 106—111, 1923, Nr. 2. Verf. weist auf die Tatsache hin, daß der Oszillograph heutzutage nicht nur im Laboratorium und Prüffeld, sondern auch in anderer Umgebung, z. B. auf Kriegsschiffen und Flugzeugen, sowie auf Expeditionen unter schwierigsten experimentellen Verhältnissen angewendet wird. Es ist daher nicht damit getan, den Oszillographen rein äußerlich in eine transportfähige Form zu bringen, sondern ein solcher Apparat muß in seiner Ausrüstung vervollständigt und in bezug auf möglichst stabilen Aufbau und einfachste Handhabung vervollkommnet werden, so daß auch weniger geschulte Kräfte damit umzugehen imstande sind. Es wird ein tragbarer und für genannte Zwecke besonders geeigneter Schleifenoszillograph beschrieben. Das Gewicht des kompletten Apparates beträgt ungefähr 100 Pfund.
- W. B. Kouwenhoven and T. L. Berry, Jr. Oscillographic Study of the Current and Voltage in a Permeameter Circuit. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 42, 1305—1308, 1923, Nr. 12. Der Zweck vorliegender Untersuchung ist die oszillographische Bestimmung des zeitlichen Verlaufs von Strom und Spannung in dem Stromkreis eines Permeameters und die Verkleinerung des Zeitraumes, welcher der Änderung des Stromes entspricht. Das benutzte Permeameter hat einen U-förmigen Eisenkern und ist mit Eisenjoch versehen. Die eine Meßschleife liegt in Nebenschluß zu einem induktionsfreien Widerstand, welcher in den Stromkreis des Permeameters eingeschaltet ist. Die andere Oszillographenschleife ist mit einer über Permeameterkern und Stromspule geschobenen Prüfspule verbunden. Die Kurvenform der in dieser

Prüfspule induzierten EMK entspricht der Kurvenform, welche in dem Sekundärkreis des Permeameters wirksam ist. — Das zuerst untersuchte Permeameter war mit einem ganz aus Messing hergestellten Spulenkern versehen. Die wiedergegebenen Oszillogramme zeigen, daß die magnetische Flußänderung zeitlich hinter dem Magnetisierungsstrom zurückbleibt. Dies ist auf die Wirkung von Wirbelströmen zurückzuführen, die in dem metallischen Spulenkern induziert werden. Nach Entfernung des Spulenkernes aufgenommene Oszillogramme zeigen, daß das erwähnte Zurückbleiben der magnetischen Flußänderung praktisch beseitigt ist. Es ergibt sich hieraus, daß bei der Konstruktion von Permeametern Wirbelstrombahnen vermieden werden müssen. Aus demselben Grunde ist es, wie diesbezügliche Versuche lehrten, günstig, den Eisenkern zu unterteilen. — Weitere oszillographische Untersuchungen zeigen, daß eine exakte und kurzzeitige Unterbrechung bzw. Stromwendung des Magnetisierungsstromes von großer Wichtigkeit ist. Es ist daher vorteilhaft, zur Unterbrechung einen Ölschalter zu benutzen. Bei Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte ist es möglich, ein ballistisches Galvanometer von kurzer Schwingungsdauer zu benutzen, so daß der Zeitverbrauch der Messungen erheblich herabgesetzt werden kann.

Wilhelm Geyger. Neue registrierende Frequenzmeßgeräte der Hartmann & Braun A.-G. Elektrot. ZS. 45, 303-304, 1924, Nr. 14. Die in Aufbau und Wirkungsweise beschriebenen schreibenden Frequenzmeßgeräte zeichnen sich aus durch hohe Frequenzempfindlichkeit, günstigen Skalenverlauf und durch Unabhängigkeit der Anzeige von Anschlußspannung, Temperatur und Kurvenform. Der Aufbau des Meßgerätes ist ähnlich wie der des elektrodynamischen Phasenmessers von Hartmann & Braun (Elektrot. ZS. 34, 998, 1913). Das neue Meßgerät enthält drei parallel geschaltete Stromkreise, welche mit der zu untersuchenden Wechselspannung unmittelbar verbunden sind. Da der eine Stromkreis Kapazität und Induktivität in Reihenschaltung enthält, so kann bei geeigneter Wahl dieser Größen eine starke Abhängigkeit des Meßstromes von der Frequenz und somit eine hohe Frequenzempfindlichkeit des Meßgerätes erzielt werden. Man erreicht dies praktisch dadurch, daß man die Eigenfrequenz des Kondensatorkreises annähernd auf die mittlere der zu messenden Frequenzen abstimmt. — Der Stromverbrauch der Meßgeräte beträgt in allen Fällen etwa 100 mA bei 110 Volt Klemmenspannung. Als Kondensatoren werden Papierkondensatoren großer Durchschlagsfestigkeit verwendet (1500 Volt Prüfspannung). Die Kapazität derselben beträgt bei einer mittleren Frequenz von 50 Per. etwa 2 µF, bei einer solchen von 100 Per. etwa 0,5 µF. Bei niedrigen Periodenzahlen (z. B. Bahnfrequenzen, 162/3 Per.) wird der Kondensator nicht unmittelbar, sondern unter Zwischenschaltung eines eisengeschlossenen, praktisch streuungsfreien Transformators mit dem Meßkreis verbunden. Der Transformator ermöglicht auch bei diesen niedrigen Frequenzen mit kleinen Kapazitätswerten auszukommen. Es wird ein kleiner Spartransformator verwendet, welcher in dem Instrumentgehäuse untergebracht ist. -Die Ausführungsform der neuen Frequenzmeßgeräte entspricht der der registrierenden Meßgeräte von Hartmann & Braun. Die Frequenzaufzeichnungen können an den mit Eichteilung versehenen Registrierstreifen unmittelbar abgelesen werden.

Alexander Marcus. An electromagnetic method of detecting minute irregularities in curvature of spheres and cylinders and of controlling the oscillations of a mass of metal suspended by means of a torsion fibre. Journ. Opt. Soc. Amer. 6, 620—624, 1922, Nr. 6. Befindet sich ein nicht magnetischer Körper im magnetischen Wechselfeld von bestimmter Richtung, so tritt ein Drehmoment auf, sobald der Körper nicht streng einen Umdrehungskörper darstellt. Die

Wirkung ist proportional der Quadratwurzel aus der Frequenz. Auf die Anwendung für die Prüfung von Rotationskörpern und zur Ingangsetzung eines Torsionspendels wird hingewiesen.

H. R. SCHULZ.

L. A. Umansky. Mechanical Computation of Root Mean Square Values. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 42, 1093—1095, 1923, Nr. 10. Bei der Betrachtung von Kurven, welche den zeitlichen Verlauf elektrischer Vorgänge graphisch darstellen und insbesondere bei der Auswertung periodischer Wechselstromkurven kommt es darauf an, den quadratischen Mittelwert (Effektivwert) der betreffenden Kurve zu bestimmen. Die zeichnerische Ermittlung des Effektivwertes aus der in rechtwinkligen Koordinaten aufgenommenen Kurve durch Quadrieren der einzelnen Augenblickswerte ist bekanntlich sehr mühselig und zeitraubend. Es wird zunächst daran erinnert, daß man das Verfahren dadurch beträchtlich vereinfachen kann, daß man die Kurve in Polarkoordinaten umzeichnet. Danach zeigt Verf., wie man mit Hilfe eines schon vor 65 Jahren erfundenen und allgemein im Gebrauch befindlichen Apparates, welcher "Amslers mechanischer Integrator" genannt wird, in der Lage ist, Effektivwerte von in rechtwinkligen Koordinaten vorliegenden Kurven leicht und schnell zu ermitteln.

Georg Klein. Beiträge zur Kenntnis von Widerstandsmaterialien. Die Legierung RLS der Baildonhütte. Elektrot. ZS. 45, 300-302, 1924, Nr. 14. Nach einer kurzen Zusammenfassung der grundsätzlichen Anforderungen, die an ein Widerstandsmaterial gestellt werden, welches für Regler, Anlasser und zu Heizzwecken benutzt werden soll, werden diejenigen Metallegierungen beschrieben, welche bisher in der Praxis angewendet wurden. Es zeigt sich hierbei, daß die billigsten Widerstandsmaterialien (Eisen, Eisen-Silicium-Legierungen) nicht entsprechen und daß diejenigen Materialien, die allen Anforderungen nachkommen (Kupfer - Nickel- und Mangan-Kupfer-Legierungen sowie insbesondere Nickel-Stahl- und Nickel-Chrom-Legierungen), außerordentlich teuer sind. Bei Verwendung von Nickel-Mangan-Stahl gelang es, durch Hinzulegieren gewisser Bestandteile ein marktfähiges, sehr vorteilhaftes Widerstandsmaterial zu schaffen, bei welchem der Zusatz der Sparmetallbestandteile auf einen Kleinstwert gebracht ist, ohne daß die elektrischen, mechanischen oder sonstigen Eigenschaften Einbuße erleiden. — Die neue Legierung ist der Oberschlesischen Eisenindustrie A.-G. patentiert und wird von der Baildonhütte unter dem Namen RLS hergestellt. Der spezifische Widerstand ist 0,9 Q/m und mm², der Temperaturkoeffizient im Mittel zwischen 0 bis 2000 ist 0,0007. Das Material läßt sich anstandslos löten, über eine scharfe Kante biegen, ist widerstandsfähig gegen korrodierende Einflüsse, es ist leicht verarbeitbar und hat genügende Zähigkeit. Das Material kann bis 5000 belastet werden, ohne daß hierbei eine nachteilige Wirkung, wie Bildung von Oxydschichten bzw. Blättern der Drahtoberfläche eintritt. Da der Schmelzpunkt von RLS oberhalb 12500 liegt, so ist auch bei vorübergehenden Belastungen noch eine große Sicherheit vorhanden, die eine Zerstörung des Materials fernhält. - Am Schluß der Arbeit werden Untersuchungen mit den wichtigsten in der Praxis verwendeten Legierungen sowie der neuen RLS-Legierung beschrieben, um eine vergleichende Übersicht zu erhalten. GEYGER.

Hans Schiller. Zur Thermodynamik und Kinetik der Flüssigkeitsketten. Wien. Anz. 1923, S. 189, Nr. 27. Von den zur Berechnung der elektromotorischen Kräfte der Flüssigkeitsketten aufgestellten Theorien können die thermodynamische und die kinetische Theorie einer genaueren Kritik nicht standhalten. Eine thermodynamische Theorie ist überhaupt unmöglich. Nur infolge einer zweiten irrtümlichen Annahme

lassen sich auf thermodynamischem Wege Formeln ableiten, die mit der Planckschen Formel übereinstimmen. Die nach Henderson benannten Formeln gehen auf dieselbe Differentialgleichung zurück wie die Plancksche Formel. Der von Debye gemachte kinetische Versuch verwendet Ansätze, die wesentlich nichtkinetischer Natur sind; eine vollständige kinetische Theorie fehlt noch. Es besteht jedoch vorläufig kein Anlaß, mit H. A. Lorentz aus dem vorliegenden Problem zu folgern, daß die statistische Mechanik nicht das ganze Gebiet der Thermodynamik umfassen könne.

F. Harms. Über die elektrischen Erscheinungen bei der Reaktion zwischen Chininsulfat und Wasserdampf. Ann. d. Phys. (4) 73, 237-241, 1924, Nr. 3/4. Der elektrische Vorgang, welcher eintritt, wenn Kristalle von Chininsulfat an freier Luft erhitzt werden, oder wenn sich das erhitzte Salz abkühlt, und von dem nachgewiesen ist, daß er mit der Abgabe bzw. Aufnahme von Wasser verbunden ist, wurde in einem Raum untersucht, der nur Wasserdampf enthielt. Dabei zeigte sich, daß der Vorgang, den die elektrischen Erscheinungen bei der Wasseraufnahme begleiten, nicht derselbe ist wie der bei der Wasserabgabe stattfindende, daß also beim Chininsulfat Wasseraufnahme und -abgabe nicht durch dieselben Zwischenzustände erfolgt. Verf. nimmt an, daß das Chininsulfat in zwei Modifikationen: Ch. I und Ch. II existiert. Jenes ist im trockenen, dieses als Hydrat stabiler. Ch. I aq. hat daher sinen höheren Dissoziationsdruck als Ch. II aq. Ch. I geht beim Druck 0,6 mm in Ch. I aq. über, das sich sofort in das stabilere Ch. II aq. umwandelt, welches das Wasser erst bei wesentlich niedrigerem Druck (etwa 0,06 mm) verliert. Das entwässerte Ch. II wandelt sich dann sofort in das stabilere Ch. I um. Ob der elektrische Effekt an die isomeren Umwandlungen oder direkt an die Wasseraufnahme und -abgabe gebunden ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Er ist auch bei den Verwandten des Chinins, z. B. beim Cinchoninsulfat, beobachtet worden.

1. M. Kolthoff. Der Einfluß von Salzen auf die Konstante der Silberoromid-und Silberelektrode. ZS. f. anorg. Chem. 132, 117-124, 1923, Nr. 1. Mit dem früher (ZS. f. anorg. Chem. 119, 202, 1921) benutzten Elektrodengefäß wurden namentlich beim Arbeiten mit der Silberbromidelektrode schwankende Resultate ernalten; es wurde deshalb durch ein abgeändertes ersetzt, welches in der Abhandlung abgebildet ist. Neue Messungen haben für das absolute Normalpotential des Silbers pei 180 den Wert 1,0780 Volt ergeben, durch den der früher angegebene Wert ,07167 Volt zu ersetzen ist. Das auf die Wasserstoff-Normalelektrode bezogene Normalpotential des Silbers ist dann  $\varepsilon_h=0.801$  Volt, was gut mit den Messungen von Lewis (ZS. f. phys. Chem. 55, 465, 1906) übereinstimmt. Aus früheren und neuen Messungen des auf die absolute Nullelektrode bezogenen Potentials  $\pi$  des Silbers gegen verschieden konzentrierte Lösungen von Silbernitrat (0,1 bis 0,001 n) ergibt lich für den Silberexponent  $p_{Ag}$ , d. h. für den negativen Logarithmus der Silberonenkonzentration unter Benutzung des oben angegebenen Wertes von  $\varepsilon_0$  die Formel  $ho_{
m Ag}=(1,0780-\pi)/0.05768$  (180), die namentlich für das Konzentrationsintervall 0,005 bis 0,1 n gute Resultate ergibt. Bei den verdünnteren Lösungen treten Abweichungen ron den aus der Leitfähigkeit hergeleiteten Zahlen auf. Kationen sind ohne Einfluß uf die Konstante der Silberelektrode, auch wenn ihre Wertigkeit größer ist als 1. Die Konstante der Silber-Silberbromidelektrode wurde neu gemessen und für den Bromionenexponent die Formel  $p_{\rm Br}=(\pi-0.3570)/0.057\,68\,(18^{\circ})$  gefunden, mittels leren man namentlich im Intervall 0,002 bis 0,1 norm. gut brauchbare Werte für die Bromionenkonzentration berechnet. Da auch die Silberionenkonzentration nach der ben angegebenen Formel gefunden werden kann, läßt sich das Löslichkeitsprodukt vom Silberbromid berechnen. Es ergibt sich  $L_{\rm Ag\,Br}=3,2.10^{-13}$ . Ein- und mehrwertige Kationen sind im allgemeinen ohne Einfluß auf die Konstante der Elektrode. Zusatz von Na $_2$ SO $_4$  oder K $_2$ SO $_4$  erhöht, wenn die Sulfatkonzentration >0.05, den Wert von  $p_{\rm Br}$  etwas, die Elektrode wird also etwas edler. Bei Anwesenheit von Kaliumferricyanid gibt die Elektrode ganz fehlerhafte Resultate, während das ebenfalls dreiwertige Citration bis zur Konzentration 0,1 norm. keinen merkbaren Einfluß auf die Konstante der Elektrode ausübt. Ähnlich verhalten sich das vierwertige Ferrocyan- und das Pyrophosphation: letzteres übt keinen merkbaren Einfluß aus, das erstere wirkt wie das Ferricyanion, jedoch schwächer.

Léon Guillet. Conductibilité éléctrique de l'aluminium commercial. Influence des impuretés et des traitements. Rev. Metall. 21, 12—17, 1924, Nr. 1. Verf. untersucht zunächst den Einfluß von Verunreinigungen auf den elektrischen Widerstand von Aluminium. Tabelle 1 gibt die Werte für gegossenes Material, Tabelle 2 für bearbeitetes und geglühtes Material, ergänzt durch einige Festigkeitswerte.

Tabelle 1.

Zusammensetzung		Gegoss	sen	Ausgeglüht 450° 30′		
Al	Si	Fe	Elektrischer Widerstand	Härte	Elektrischer Widerstand	Härte
Proz.	Proz.	Proz.	Q	$H_{\mathcal{B}}$	. Q	$H_B$
98,38	0,32	1,30	3,33	33,2	3,23	32
99,01	0,16	0,83	3,06	30,5	3,02	27,9
99,05	0,47	0,49	3,14	22,8	3,08	22,2
99,59	0,23	0,18	2,94	30,4	2,93	27,7

Tabelle 2.

	-				Zugversuch				e Fe	p p
	Zusammensetzung		Zustand	Elastizitäts- grenze	Zug- festigkeit	Dehnung	Querschnitt- ver- minderung	Brinellhärte	Elektr. Widerstand	
	Al	Si	Fe	,	σ	$\sigma_B$	$\delta_x$	$\psi$	$H_{\mathcal{B}}$	σ
	Proz.	Proz.	Proz.	`		kg/qmm	Proz.	Proz.	В	
I.		0,89	0,91	(geschmie-)	2,5	10,2	33,8	78	28,5	2,99
II	Rest	0,88	0,51	det u. ge-	2,5	9,7	-30,1	80	27	2,91
III	_	0,51	0,42	glüht	2,5	9,5	33	78	26,5	2,90
IV	_	0,21	0,24	4500 30'	2,1	8,3	41,1	89,8	24	2,82
I	_	_	-	(warm ge-)	2,1	8,6	30,8	84,5	28	2,99
II	-	_		zogen u. ge-	1,4	8,5	29,4	83,6	27	2,93
III		-		glüht	1,8	8,3	32,3	81,8	26	2,92
IV		_		450° 30′ J	1,8	7,2	30,8	91,7	23	2,86
I	_			Draht u.		9,2	36,1		_	2,90
II	_	-		geglüht		9,3	36,8			2,89
III	-	-		450° 30′	-	8,3	28,4	_		2,91
IV		-		( 100 30 )	-	7,6	37,9		'	2,83

Es scheint, daß Silicium einen stärkeren Eintluß als Eisen hat. Warmverformung hat keinen erheblichen Einfluß auf den elektrischen Widerstand. (Die Zahlen zeigen eine Widerstandserhöhung zwischen 0 und 12 Proz.!) Drahtziehen erhöht den Widerstand, besonders bei Anwesenheit von Verunreinigungen. Bei dem reinsten Material beträgt diese Steigerung im Mittel nur 1 Proz.

G. Sachs.

Alpheus W. Smith. The thermal conductivities of alloys. Phys. Rev. (2) 23, 307, 1924, Nr. 2. (Kurzer Sitzungsbericht.) [S. 956.] JAKOB.

F. Stäblein. Über den Einfluß des gebundenen Kohlenstoffs auf den spezifischen Widerstand des Eisens. ZS. f. Phys. 22, 346, 1924, Nr. 5. Druckfehlerberichtigung.

Max Wien. Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte bei sehr hohen Feldstärken. Phys. ZS. 23, 399-403, 1922, Nr. 20/21. Ausführlicher in Ann. d. Phys. (4) 73, 161-181, 1923. Der Widerstand wurde in einem sehr starken elektrischen Feld (500000 Volt/cm) gemessen. Das Feld war, um die Wärmewirkung möglichst auszuschalten, von sehr kurzer Dauer (kleine Bruchteile eines Millionstel einer Sekunde), das Widerstandsgefäß bestand aus zwei Glasgefäßen, in denen sich die vertikal stehenden Elektroden befanden, und die durch eine kurze Kapillare verbunden waren. Das starke Feld ist dann nur an der Kapillare vorhanden; in der Nähe der großen Elektroden sind Feld und Stromdichte klein, so daß der Einfluß der Elektroden unendlich klein wird. Später wurde die Kapillare durch eine Platte aus Hartgummi oder Celluloid von 1 mm Stärke ersetzt, in die bis zu 800 Löcher gebohrt waren, deren Durchmesser um so geringer war, je dünner die Platte war und bis zu 0,3 mm verkleinert wurde. Aus den Ergebnissen der mit Lösungen von Natriumchlorid ohne und (zur Vermehrung der inneren Reibung des Lösungsmittels) mit Zusatz von 47 Proz. Zucker, sowie mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführten Versuche folgt, daß bis zu der angegebenen Feldstärke das Ohmsche Gesetz für Elektrolyte bis auf 1 Proz. gültig bleibt.

Robert Kremann und Aribert Brodar. Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. II. Mitt. Die Elektrolyse von Blei-Wismut-Legierungen. Wien. Anz. 1923, S. 188—189, Nr. 27. Es wird gezeigt, daß man auch bei einem ein einfaches Eutektikum zeigenden Legierungspaar, wie Blei—Wismut, bei der Elektrolyse im geschmolzenen Zustand mit Stromdichten zwischen 1 und 10 Amp./qmm Elektrolyseneffekte erhält, die mit steigender Stromdichte ansteigen und sich einem Grenzwert zu nähern scheinen. Die hierbei erreichten maximalen Effekte entsprechen einer Konzentrationsverschiebung von 42 Proz. Die Temperatur der geschmolzenen Legierung scheint unter sonst gleichen Umständen ohne merkbaren Einfluß auf den Wert der Elektrolyseneffekte zu sein. Notwendig hierzu aber ist der flüssige Aggregatzustand; denn im festen Zustand wird auch im Gebiet des Platzwechsels keine Elektrolyse mit Massentransport beobachtet. Rohrlänge und Querschnitt ist innerhalb der angewandten Abänderungen ohne Einfluß auf den Elektrolyseneffekt.

Kurt Arndt und Wilhelm Kalass. Leitfähigkeitsmessungen an Kryolith-Tonerde-Schmelzen. ZS.f. Elektrochem. 30, 12—17, 1924, Nr. 1 (½). Die Tatsache, daß die Spannung des Aluminiumbades emporschnellt, sobald die Schmelze an Tonerde verarmt, wird von den Technikern meist dadurch erklärt, daß der geschmolzene Kryolith allein zu schlecht leite. Die Messungen der Verff. ergaben aber das Gegenteil: die Leitfähigkeit fällt proportional dem Tonerdegehalt der Schmelze. Weil den geschmolzenen Fluoriden nur Platin widersteht, benutzten sie die von Jaeger an-

gegebene Apparatur mit einigen Vereinfachungen, nämlich einen Platintiegel mit eingehängter Platinscheibe als Leitfähigkeitsgefäß und eine Hochfrequenzmaschine als Stromquelle. Besondere Schwierigkeiten entstanden noch dadurch, daß die Schwelze über den Tiegelrand kletterte und sich unter Sublimieren von Aluminiumfluorid allmählich zersetzte; deshalb mußten die Höhe der Schmelze und ihre chemische Zusammensetzung immer während der Messungen kontrolliert werden. - Bei 10000 (Kryolith schmilzt bei 9780) ist die spezifische Leitfähigkeit des reinen Kryoliths 2,23; 20 Proz. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erniedrigen sie auf 1,80. Bei 10400 sind die entsprechenden Werte 2,37 und 1,91. Für einen Tonerdegehalt von 100 Proz. ergibt die Extrapolation die Leitfähigkeit Null; die Tonerde trägt also gar nicht zur Leitfähigkeit des Aluminiumbades bei. - Man kann diese Schmelzen als Lösungen von Kryolith in dem nichtleitenden Lösungsmittel Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> auffassen. Es ergibt sich eine Analogie zu dem feuerflüssigen Lösungsmittel B2O3, zu den Schmelzen mit CaO und SiO2, sowie zu den wässerigen Lösungen. - Die Verff. haben ferner die Leitfähigkeit von geschmolzenem KF, NaF und NaF mit 10 Proz. CaF, gemessen und die Äquivalentleitfähigkeiten von KF, NaF und Kryolith berechnet. Der Vergleich deutet darauf hin, daß die Leitfähigkeit des Kryoliths durch das in ihm enthaltene NaF bedingt ist. K. ARNDT.

Untersuchungen über den Anodeneffekt. Kurt Arndt und Hans Probst. ZS. f. Elektrochem. 29, 323-334, 1923, Nr. 7 (13/14). Das Aluminiummetall wird bekanntlich durch Elektrolyse einer Schmelze von Kryolith (Aluminiumnatriumfluorid) mit etwa 20 Proz. Tonerde (Aluminiumoxyd) gewonnen. Die Bäder bestehen aus großen Eisentrögen von mäßiger Tiefe, welche mit gut leitender Kunstkohle ausgekleidet sind. In die Schmelze tauchen von oben her Blöcke aus reinster Elektrodenkohle, welche mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden sind, also die Anode darstellen, während das Badgefäß als Kathode dient. Eine große Reihe solcher Bäder ist hintereinandergeschaltet. Bei der Elektrolyse wird die Tonerde in ihre Bestandteile Aluminium und Sauerstoff zerlegt; das geschmolzene Aluminium sammelt sich am Boden und wird von Zeit zu Zeit ausgeschöpft, während der Sauerstoff sich mit der Anodenkohle zu Kohlenoxyd vereinigt, dessen Flämmchen aus den Spalten der das Bad bedeckenden Kruste emporzüngeln. Nicht selten aber setzt diese ruhige Elektrolyse plötzlich aus: die Spannung schnellt plötzlich empor und das Bad muß schleunigst ausgeschaltet werden, bis es durch Nachgeben von Tonerde und andere durch die Erfahrung gelehrte Maßnahmen beruhigt ist. - Dieser gefürchtete "Anodeneffekt" tritt auch bei anderen Schmelzelektrolysen ein, z.B. von Chlorcalcium, wenn die Stromdichte über einen gewissen Wert gesteigert wird; während vorher Chlorgas an der Anode in großen Blasen aufstieg, umgibt sie sich nun mit einem Funkenkranz und die Gasentwicklung hört auf. Als Ursache des Anodeneffektes wird allgemein angenommen, daß die Anode von der Schmelze nicht mehr genügend benetzt wird; aber es bleibt die Frage offen, warum die Anode nicht benetzt wird. Die Vermutungen verschiedener Beobachter, daß hohe Temperatur, Viskosität, schlechte Leitfähigkeit, chemische Verunreinigungen die Schuld tragen, wurden in einigen Fällen bestätigt, waren aber in anderen mit den Tatsachen im Widerspruch. - Verff. haben nun für die geschmolzenen Chloride von Ca, Sr, Ba, Pb, Na und K, NaF und Kryolith die kritische Stromdichte bestimmt, bei deren Erreichung der Anodeneffekt eintritt, und durch genaue Analysen den Einfluß chemischer Veränderungen der Schmelzen, im besonderen von Oxydgehalten, festgelegt. Alle untersuchten Schmelzen waren dünnflüssig. Die kritische Stromdichte war bei einigen Schmelzen sehr hoch, bis 20 Amp. auf den Quadratzentimeter, bei anderen klein, bisweilen kaum 1 Amp.; sie wird auch durch die Porosität und die Vorbehandlung der Anode beeinflußt. Mit der Temperatur

stieg die kritische Stromdichte mäßig an. Der Vergleich mit der Oberflächenspannung zeigte, daß im allgemeinen hohe Oberflächenspannung einer niedrigen kritischen Stromdichte, also einer großen Neigung zum Anodeneffekt entspricht. Wenn die Oberflächenspannung einer Schmelze groß, ihre Adhäsion aber gering ist, dann kann die gesamte Arbeit, die das sich entwickelnde Gas leisten nuß, um aufzusteigen, kleiner sein, wenn es unter Aufgeben der Kugelform sich zwischen Anode und Schmelze schiebt, wodurch der Anodeneffekt hervorgerufen wird. - Was die Verunreinigungen anlangt, so stellte es sich heraus, daß gerade die reinen Schmelzen zum Anodeneffekt neigen, in ihnen gelöste Oxyde, auch die etwa aus dem Tiegel gelöste Kieselsäure, die kritische Stromdichte erhöhen. Diese dem Anodeneffekt feindliche Wirkung deuten die Verff., weil völlig reine Flächen von Flüssigkeiten wohl vollkommen benetzt werden, folgendermaßen: Die Oxyde reagieren mit der Anodenkohle, ätzen sie sozusagen an und schaffen dadurch eine frische gut benetzbare Oberfläche. So verhindert auch im Aluminiumbade die Tonerde den Anodeneffekt, indem sie die durch Aluminiumfluoridbeschlag verschmutzte Anodenfläche ständig erneuert. K. ARNDT.

A. Thiel und W. Hammerschmidt. Beiträge zur Kenntnis der Überspannungserscheinungen. II. Über den Zusammenhang zwischen der Überspannung des Wasserstoffs an reinen Metallen und gewissen Eigenschaften der Metalle. ZS. f. anorg. Chem. 132, 15-35, 1923, Nr. 1. Von den vier Hauptfaktoren, welche erfahrungsgemäß von Bedeutung für die Überspannung sind (Natur des abzuscheidenden Stoffes, Art und mechanische Beschaffenheit der Elektrode, Zusammensetzung des Elektrolyten und Stromdichte), untersuchten die Verff. den zweiten. Abgeschieden wurde der Wasserstoff. Die Versuche wurden nach dem früher (ZS. f. anorg. Chem. 83, 329, 1913) angewandten Bläschenverfahren bei möglichst geringer Stromdichte ausgeführt. Als Kationen enthielt der Elektrolyt nur H'-Ionen und die Kationen des untersuchten Metalls. Andere Fremdstoffe waren nicht vorhanden. Gemessen wurde das Elektrodenpotential, bei dem an einer mit Wasserstoff gesättigten Elektrode die Gasentwicklung gerade aufhört; es wurde auf das Potential einer "ruhenden" Wasserstoffelektrode (platiniertes Platin in langsam strömendem Wasserstoff bei Atmosphärendruck) bezogen. Die EK dieser Kombination stellt dann unmittelbar die Überspannung des Wasserstoffs an der Versuchselektrode dar. Die als Elektrodenmaterial verwendeten Elemente wurden soweit als möglich in Form elektrolytisch erzeugter Überzüge verwendet, wobei als Unterlage derselbe Stoff in kompakter Form, und zwar in Gestalt des reinsten im Handel erhältlichen Präparates diente. War dies nicht möglich, so wurde die Oberfläche durch flüssige oder gasförmige Reagenzien aufgerauht, oder die elektrolytische Abscheidung erfolgte auf mindestens zwei Metallen mit genügend verschiedenen Überspannungswerten, z. B. Ergaben sich dann beide Male dieselben Werte der EK, so war Platin und Silber. bewiesen, daß der Überzug zusammenhängend war. Folgende Werte der Überspannung des Wasserstoffs wurden neu bestimmt: Platin 0,000002 ± 0,000001; Ruthenium  $0.00043 \pm 0.00003$ ; Osmium  $0.00148 \pm 0.00006$ ; Iridium  $0.00255 \pm 0.00007$ ; Rhodium  $0.004 \pm 0.002$ ; Kobalt  $0.067 \pm 0.007$ ; Vanadium  $0.1352 \pm 0.0006$ ; Nickel  $0.1375 \pm 0.0002$ ; Wolfram  $0.157 \pm 0.015$ ; Molybdän  $0.168 \pm 0.003$ ; Chrom  $0.182 \pm 0.004$ ; Kupfer  $0.19 \pm 0.03$ ; Silicium  $0,192 \pm 0,002$ ; Antimon  $0,233 \pm 0,008$ ; Titan  $0,236 \pm 0,009$ ; Aluminium  $0.296 \pm 0.006$ ; Arsen  $0.369 \pm 0.014$ ; Mangan  $0.37 \pm 0.03$ ; Thorium  $0.38 \pm 0.01$ ; Wismut  $0.388 \pm 0.004$ ; Tantal  $0.39 \pm 0.02$ ; Cadmium  $0.392 \pm 0.002$ ; Zinn  $0.401 \pm 0.001$ ; Blei  $0.402 \pm 0.004$ ; Zink  $0.482 \pm 0.002$ ; Thallium  $0.538 \pm 0.006$ ; Quecksilber  $0.570 \pm 0.003$ . Die Elemente mit geringer Überspannung für den Wasserstoff gehören der 8., 1. und

6. Gruppe des periodischen Systems an, die mit großer Überspannung häufen sich in der 4., 3. und 2. Gruppe. Die Gipfelwerte liegen bei den höchsten Gliedern der 3. und 2. Gruppe (Tl und Hg). Mangan und Vanadium fallen aus diesem Rahmen heraus, jenes mit einem unerwartet hohen, dieses mit einem auffallend niedrigen Wert; indes waren die untersuchten Proben vermutlich nicht hinreichend rein. Die Löslichkeitstheorie von Nernst, nach der mit hohen Werten der Überspannung eine geringe Okklusionsfähigkeit des Metalls für Wasserstoff verbunden ist und umgekehrt, wird zwar in einer Reihe von Fällen (z. B. Pd, Ni und Fe) bestätigt, in anderen (Pt, Au) ist aber von einer großen Löslichkeit des Wasserstoffs nichts bekannt, und das Verhalten des Tantals ist mit dieser Theorie unvereinbar, da dieses Metall Wasserstoffmengen aufnimmt, die mit den vom Palladium okkludierten vergleichbar sind, die Überspannung an ihm trotzdem sehr groß ist. Damit ist die Löslichkeitstheorie widerlegt. - Im zweiten Teil berichten die Verff. über Versuche über die Löslichkeit des Wasserstoffs in kompakten Metallen bei Zimmertemperatur. Bei diesen Versuchen wurden nahezu gleich dicke und gleich lange Drähte aus verschiedenen Metallen durch Ausglühen im Hochvakuum gasfrei gemacht, alsdann mit blanker Oberfläche in verdünnter Säure kathodisch mit Wasserstoff beladen, durch Abreiben getrocknet und in dünnwandigen, mit Stickstoff gefüllten Kapillaren so eingeschmolzen, daß nur die Enden aus dem Verschluß herausragten. Die Metalle wurden in einer Glasglocke eingespannt, diese wurde bis auf 10-4 mm Quecksilber evakuiert, worauf die Drähte bis zum Durchschmelzen der Kapillaren und des Drahtes elektrisch angeheizt und der entwickelte Wasserstoff gemessen wurden. Die von 1 Vol. der nachstehenden Metalle aufgenommenen Volumina Wasserstoff sind beim Tantal 340, Palladium 130, Eisen 34 bis 36, Platin 35, Wolfram 13, Nickel 18 bis 11, Kupfer 7. Bei Verwendung von Natronlauge als Elektrolyt wurden infolge der Verunreinigung des Elektrodenmetalls durch spurenweise abgeschiedenes Natrium abweichende Werte erhalten. Die Reihenfolge der Metalle nach sinkendem Okklusionsvermögen (bei gewöhnlicher Temperatur), ist abweichend von derjenigen, die sich bei 800 oder 2000 ergeben hat; auch die Absolutwerte sind verschieden, namentlich beim Platin. Indes ergibt sich auch hier keine Beziehung zwischen Okklusionsvermögen und Überspannung. Drähten von 10 cm Länge und 0,3 mm Dicke wurden die Latentzeiten, d. h. die Anzahl von Sekunden gemessen, die beim elektrolytischen Beladen mit der Stromstärke  $(2,1\pm0,1)$ 10-4 Amp. bis zum Auftreten der ersten Gasblasen vergeht. Es wurden beim Platin 12, Palladium 14, Silber 20, Nickel 25, Kupfer 40, Tantal 50 Sekunden gefunden. Die Latentzeiten folgen also nicht dem Okklusionsvermögen, sondern, wenigstens qualitativ, der Überspannung. Die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse sprechen zugunsten der von Tafel (ZS. f. phys. Chem. 34, 200, 1900) aufgestellten dynamischen Theorie der Überspannung, nach welcher diese von der verschieden großen katalytischen Beeinflussung der Vereinigung des atomaren zu molekularem Wasserstoff seitens des Elektrodenmaterials herrührt. Fraglich ist indes, ob sie allein zur Erklärung aller Beobachtungen genügt.

Fritz Thorén. Zur Kenntnis der elektrolytischen Ausfällung von Nickel in disperser Form. ZS. f. Elektrochem. 30, 20—29, 1924, Nr. 1 (1/2). Im ersten Teil der Arbeit wird über Versuche berichtet, welche die Beschaffenheit des Nickelniederschlags bei der Ausfällung aus verschiedenen Elektrolyten (neutrale Lösungen von NiNO<sub>3</sub>, ohne und mit Zusatz von Gelatine, ammoniakalische Lösungen von Nickelsalzen, Zusatz von Leitsalzen, namentlich von Ammoniumnitrat, ammoniakalische Lösung von Nickelhydroxyd) betrafen. Als Anode diente ein Zylinder aus Nickelblech (100 mm lang, 25 mm weit) mit isolierter Außenseite, als Kathode ein 3 mm dicker Nickeldraht, der

längs der Zylinderachse befestigt war. Die Nickelfällung ändert ziemlich unvermittelt ihren Charakter, wenn die gesteigerte Stromdichte sich dem Wert nähert, bei dem die Wasserstoffentwicklung beginnt. Die Fällung vor dem Umschlag ist grau, fühlt sich rauh an und haftet fest an der Kathode; die Teilchen sind unregelmäßig, sehr hart und von wechselnder Größe (Fällung vom Typ A). Die Fällung, die nach dem Umschlag entsteht, ist tiefschwarz, weich, voluminös und besteht aus eiförmigen Partikeln (Fällung vom Typ B). Die Teilchengröße liegt zwischen 0,3 und 2,5 μ. Eine kristalline Struktur konnte bei den Teilchen nicht beobachtet werden. - Die Versuche des zweiten Teils wurden mit ammoniakalischer Nickelnitratlösung ausgeführt und betrafen die Veränderung der Teilchengröße mit der Stromdichte. Bei der Fällung des Typ A steigt der durchschnittliche Teilchendurchmesser mit der Stromdichte von einem bestimmten, sich mit der Konzentration des Elektrolyten ändernden Anfangswert zu einem maximalen Wert, der unmittelbar vor dem Übergang der Fällung vom Typ A in den Typ B erreicht wird. Danach vermindert sich der Teilchendurchmesser anscheinend zumeist sprungweise und bleibt bei weiterer Steigerung der Stromdichte konstant. - Der dritte Teil der Arbeit handelt von Versuchen über die Messung des Potentials der arbeitenden Kathode bei verschiedener Stromdichte. Die Versuche wurden nach dem Le Blancschen Verfahren (ZS. f. phys. Chem. 5, 1890) unter Verwendung eines Stimmgabelunterbrechers (ebenfalls unter Benutzung einer ammoniakalischen Nickelnitratlösung als Elektrolyt) ausgeführt. Sämtliche Werte des Kathodenpotentials gruppieren sich um -0,26, -0,34 und -0,56 Volt. Der erste von ihnen (-0,26 Volt) scheint ein idealer Ruhewert zu sein, dem die übrigen zustreben. Geht mit steigender Stromdichte die Fällung von der homogenen zur dispersen Form über, so steigt das Kathodenpotential (in negativer Richtung) um 0,08 Volt. Während das Nickel des Typus A ausfällt, wächst das Kathodenpotential nur langsam auf -0,36 oder -0,38 Volt. Beim zweiten Umschlagpunkt, der für die verschiedenen Elektrolytkonzentrationen zwischen 5 und 10 Milliamp./cm<sup>2</sup> liegt, steigt der Potentialsprung schnell bis zu - 0,56 Volt. Die Potentialveränderung mit der Stromdichte hat in jeder Beziehung den Charakter einer Grenzstromdichteerscheinung. BÖTTGER.

G. Aliverti. Su lo stato di contrazione dei depositi elettrolitici metallici. Lincei Rend. (5) 29 [1], 453-457, 1920, Nr. 11/12. Nach dem Verfahren von Stoney [Proc. Roy. Soc. (A) 82, 172, 1909] ermittelte Verf. die Druck- oder Zugspannung, die eine aus der Lösung von Nickelammoniumsulfat elektrolytisch abgeschiedene Nickelschicht auf das Kathodenmetall ausübt, und stellte fest, daß diese mechanische Wirkung nicht wie in einem Kompensationsstreifen von einer Verschiedenheit des Ausdehnungskoeffizienten der Metallschichten herrührt, also thermischen Ursprungs ist. Denn bei der benutzten Versuchsanordnung sind die in der Umgebung der Kathode stattfindenden Temperaturänderungen äußerst klein; ferner ist der Betrag der Spannung von der Natur des als Kathode dienenden Metalls unabhängig. Niederschläge von Kupfer und Silber entstehen immer im Zustand der Kontraktion, auch wenn sie sich im Zustand der Dilatation befinden müßten, falls es sich um eine Wärmewirkung handelte. Endlich zeigen die auf rein chemischem Wege abgeschiedenen Metalle (Kupfer auf Eisen, Silber auf Kupfer) eine beträchtliche Spannung, die größer ist als die bei der Elektrolyse auftretende. Mit steigender Temperatur des Bades nimmt die Spannung ab. Zusatz von Gelatine ändert ihren Wert beim Nickel nicht; aus der mit Strychnin versetzten Lösung scheidet sich das Nickel dagegen zunächst mit sehr geringer Kontraktion ab, die beim weiteren Verlauf der Elektrolyse zwar zunimmt, jedoch nicht den Wert erreicht, wie bei dem aus dem reinen Elektrolyten

abgeschiedenen Metall. Aus der durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemachten Lösung von Nickelammoniumsulfat scheidet sich das Nickel in stärker kontrahiertem Zustand aus als aus der neutralen Lösung. Noch geringer als bei dieser ist die Kontraktion des aus saurer Lösung abgeschiedenen Metalls, um so geringer, je größer der Säuregehalt ist, während sie andererseits mit dem Alkaligehalt wächst. Enthält der Elektrolyt 2 Raumproz, Schwefelsäure, so befindet sich das ausgeschiedene Nickel im Zustand der Dilatation. Die Kontraktion der aus der neutralen Lösung von Nickelammoniumsulfat ausgeschiedenen Nickelschicht dauert nach der Stromunterbrechung noch an und erreicht nach 30 bis 40 Minuten einen Endwert. geschieht auch, wenn die Zelle nach Stromunterbrechung kurz geschlossen wird; in letzterem Fall sind jedoch zwei Perioden zu unterscheiden, eine 10 Sekunden dauernde, während deren die Kontraktion rascher wächst als während der Elektrolyse, und eine zweite, während deren die Geschwindigkeit dauernd abnimmt. Auch aus diesen sowie aus einigen anderen Beobachtungen geht hervor, daß es sich nicht um eine thermische Wirkung handeln kann. Das Verhalten des aus saurer Lösung abgeschiedenen Nickels erklärt Verf. durch den Gehalt des abgeschiedenen Metalls an Wasserstoff, der die Kontraktion des Nickels vermindert und führt noch einige Ver-BÖTTGER. suche an, die zugunsten dieser Annahme sprechen.

- J. Precht. Beiträge zur Elektrolyse mit Wechselstrom. (Nach Versuchen von W. Eckenberg.) Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 5, 10, 1924, Nr. 1. "Eisenröhren im Grundwasser unterliegen der Zerstörung durch Irrströme aus Wechselstromkabeln, Die Untersuchung zeigt, daß ein ähnlicher Fall vorliegt, wie bei der Sperrfähigkeit von Aluminium in Gleichrichterzellen, die Günther-Schulze auf die Bildung einer Gashaut an der Anode zurückgeführt hat. Gleichstromversuche ergeben, daß die Abspaltung der Elektronen aus den Anionen vor der Gasschicht an der Anode höhere Spannung erfordert als bei Umschaltung die Aussendung der Elektronen von der metallischen Kathode aus durch die Deckschicht hindurch. Der Unterschied ist indessen für eine Bleielektrode wesentlich kleiner als bei Eisen, so daß die Anordnung Blei-Elektrolyt-Eisen bei Wechselstrom einseitige Sperrfähigkeit zeigt. Eisen-Elektrolyt-Eisen ergibt bei bestimmter Vorbehandlung anfangs einseitige Sperrung, die allmählich verschwindet. In schwach alkalischen und schwach sauren Lösungen werden Gleichstromanteile von 5 bis 10 Proz. der angewandten Wechselstromstärke beobachtet." SCHEEL.
- E. Goldstein. Über den Dunkelraum an der Kathode induzierter Entladungen. ZS. f. Phys. 21, 252—253, 1924, Nr. 4. Gegenüber einer Darstellung von R. Seeliger (Jahrb. d. Radioakt. 19, 222, 1923), welche die Schärfe des an der Kathode auftretenden Dunkelraumes als ein Rätsel betrachtet, verweist Verf. auf von ihm schon früher hervorgehobene Tatsachen, durch welche das Zustandekommen des Dunkelraumes und seine Schärfe sich erklären.
- A. Günther Schulze. Kathodenfall, Ionisierungsspannung und Atomgewicht. ZS. f. Phys. 20, 153—158, 1923, Nr. 3/4. Für den mittleren normalen Kathodenfall  $V_n$  in irgend einem Gase gilt angenähert die Beziehung

$$V_n = (0.245 M + 4) V_i \cdot \alpha \text{ Volt},$$

wo M das Atomgewicht,  $V_i$  die Ionisierungsspannung des Gases und  $\alpha$  für alle einatomigen Gase gleich 1 ist, während es für die zweiatomigen elektroaffinen Gase aus den Stoßverlusten und der Wirksamkeit der Stöße zu berechnen ist. — Der Wirkungsgrad der Ionisierung durch Kationen ist in erster Annäherung dem Quadrat ihres Atomgewichtes umgekehrt proportional. Günther-Schulze.

Franz Rother und Karl Lauch. Über die Herstellung reinster, undurchsichtiger Metallschichten durch Kathodenzerstäubung und deren optische Konstanten. Phys. ZS. 24, 462—464, 1923, Nr. 21/22. [S. 927.] Schulz.

H. Salinger. Über die Rolle der Sekundärstrahlung in Elektronenröhren. ZS. f. techn. Phys. 5, 96—99, 1924, Nr. 3. Es wird die Kennlinie (Anodenstrom gegen Steuergitterspannung) eines technischen Doppelgitterrohres aufgenommen, wenn eine hohe Spannung am Schutznetz (äußeren Gitter) liegt, und ein hoher Widerstand der Anode vorgeschaltet ist. Die Kennlinie steigt erst langsam, dann immer steiler an, zuletzt bleibt nach scharfem Knick der Anodenstrom konstant. Da, wo der Anstieg am steilsten ist, ist die Kennlinie des an das Schutznetz gehenden Stromes fallend. Berücksichtigt man die an der Anode entspringende Sekundärstrahlung, so erkennt man, daß der gemessene Anodenstrom die Differenz des primären Anodenstromes und des Sekundärstromes ist, während der Schutznetzstrom die Summe der primär auf das Netz treffenden Elektronen und der Anodensekundärstrahlung mißt. Sinkt die Anodenspannung infolge des Spannungsabfalles am Vorschaltwiderstand so weit, daß die die Anode treffenden Elektronen weniger als 11 Volt Geschwindigkeit haben, so fällt der Sekundärstrom weg, wodurch sich die gefundenen Kurven leicht erklären. Es folgen Bemerkungen über die technische Verwertbarkeit der Erscheinung.

W. Bothe. Über eine neue Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen. ZS. f. Phys. 20, 237-255, 1923, Nr. 3/4. Es wird eine neue Sekundärstrahlung von sehr kleiner Reichweite, die beim Auftreffen von harten Röntgenstrahlen auf Materie entstehen, untersucht. Die ungefähre Reichweite wird aus der Druckabhängigkeit der Ionisationswirkung dieser Strahlen bestimmt. Die Ionisationskammer wird dabei so konstruiert, daß an den Elektrometer-Elektroden keine merkliche Röntgenintensität besteht, so daß der Ionisationsunterschied Bestrahlung - ohne Bestrahlung, ausschließlich von den zu untersuchenden Sekundärstrahlen herrührt. Die Ionisation beträgt bei 86 kV<sub>max</sub> bei ungefilterter Strahlung in Luft 1 Proz., in O<sub>2</sub> und He 0,1 bis 0,2 Proz. der Gesamtionisation in Luft von gleicher Dichte. Die Reichweite ergibt sich zu 0,07 bis 2,3 mm bei 760 mm Hg, je nach dem primär bestrahlten Material, der Härte der Röntgenstrahlen und dem Gas, welches die Sekundärstrahlen durchsetzen. Die verschiedenen untersuchten Materialien sind: Luft, Wasserstoff, Helium und Aluminium, Graphit, Paraffin, alle drei in Wasserstoff und Luft. Mit zunehmendem Atomgewicht des Sekundärstrahlers nimmt die Reichweite ab. Bei ungefilterter Strahlung wird die Reichweite bei 70 kV<sub>max</sub> merklich und steigt dann schnell. - Aus dem Verhalten gegenüber einem Magnetfeld von  $H \cdot \varrho = 550 \ \Gamma$ . cm ( $H = \text{Feldstärke}, \ \varrho = \text{Krümmungs-}$ radius) ergibt sich bei Annahme, daß die Strahlen aus Elektronen bestehen, eine Geschwindigkeit von 9.109 cm/sec für dieselben, und hieraus die Reichweite nach der Formel von Widdington zu 3 mm in Luft bei 760 mm Hg, was mit den gefundenen Zahlen gut übereinstimmt. Für Atome wäre bei diesem H. Q eine derartige Reichweite unverständlich. Damit ist die Natur der Strahlen als relativ langsame Elektronenstrahlung bewiesen. - Verf. identifiziert die neuen Strahlen mit den von Debye vorausgesagten Rückstoßstrahlen. Sie sind scharf zu unterscheiden von den eigentlichen Photoelektronen.

C. G. Barkla and Miss A. E. M. M. Dallas. Notes on Corpuscular Radiation exited by X-Rays. Phil. Mag. (6) 47, 1–23, 1924, Nr. 277, Januar. Wenn Röntgenstrahlen verschiedener Frequenz  $\nu$  durch Materie hindurchgehen, so steigt die Absorption, sobald  $\nu$  den Wert  $\nu_k$  der K-Anregung überschreitet, auf den etwa sieben-

fachen Wert. Entsprechend wird eine erhöhte Elektronenemission aus dem durchstrahlten Material beobachtet; während die Geschwindigkeit dieser Photoelektronen für  $u < 
u_k$  nahe durch  $^{1}/_{2} \, m \, v^2 = h \, . \, 
u$  gegeben ist, untersuchen die Verff. hier die Frage, ob die in Verbindung mit der K-Anregung emittierten Elektronen ebenfalls eine Geschwindigkeit besitzen, die durch die volle Energie h.v, oder vielmehr eine solche, die entsprechend durch die Größe  $h\left(\nu-\nu_{\nu}\right)$  bestimmt ist. — Es wird zunächst versucht, die Frage durch eine eingehende Diskussion älterer Arbeiten von Barkla, Beatty, Bragg und Porter, Sadler, Shearer u. a. zu klären; diese lassen sich in drei Gruppen einteilen: a) Es wird die Zunahme der Ionisation in einem durchstrahlten Gas gemessen, welche eintritt, wenn  $\nu$  den Wert  $\nu_{\nu}$  überschreitet. Sie ist so beträchtlich (2,5 fach in C2 H5 Br), daß sie im wesentlichen durch Elektronen der kinetischen Energie  $h.\nu$  und nicht  $h.(\nu-\nu_{\nu})$  hervorgerufen sein muß. Solche der letzteren Art können möglicherweise auch beteiligt sein. b) Die Anzahl Photoelektronen, die aus einer durchstrahlten Platte austreten, nimmt analog in einem Betrage zu, der die Verff. zu der gleichen Schlußfolgerung führt. c) Die Elektronenemission aus einer Platte wird durch ihre gesamte ionisierende Wirkung gemessen. Hieraus ist ein Maß dafür zu gewinnen, welcher Teil der absorbierten Röntgenstrahlenenergie in solche der Elektronenstrahlung umgewandelt wird. Wenn alle K-Elektronen nur die Energie  $h(\nu-\nu_k)$  hätten, sollte dieses Verhältnis, wenn  $\nu$  wenig  $> \nu_k$  wird, stark abnehmen; die verschiedenen Messungen zeigen im ganzen eine wesentlich geringere Abnahme, als hiernach zu erwarten wäre. - Da die Diskussion keinen endgültigen Aufschluß liefert, haben die Verff. selbst Messungen angestellt nach Methode c). Verwendet wurde eine Ionisationskammer mit Wasserstoffüllung, an deren Ende die bestrahlte Platte sich befindet. Die Ionisation entstammt nur den Photoelektronen, da die durch die Röntgenstrahlen selbst hervorgerufene zu vernachlässigen ist. Bestrahlt wurden Ag- bzw. Sn-Platten mit der K-Strahlung verschiedener Elemente und die Ionisation gemessen relativ zu der durch eine Pt-Platte bewirkten. - Bei Überschreiten der K-Anregung zeigt sich ein plötzlicher Anstieg der Ionisation, der von der Größenordnung 100 Proz., also erheblich geringer ist, als nach den früheren Schlußfolgerungen erwartet wurde. Es wird nun im bestrahlten Material in Verbindung mit der Anregung K-Eigenstrahlung emittiert und teilweise wieder absorbiert, wobei schnelle Photoelektronen ausgesandt werden; eine Überschlagsrechnung zeigt, daß dieser Sekundäreffekt 35 bis 50 Proz. der beobachteten Ionisationssteigerung verursachen kann. Die Versuche wurden deshalb mit dünnen Folien wiederholt, bei denen der Sekundäreffekt auf ein Drittel des obigen zu schätzen ist. Hier betrug die Ionisationssteigerung 50 bis 60 Proz.; durch Untersuchung der Druckabhängigkeit wurde gezeigt, daß sie schnellen Elektronen zuzuschreiben ist. - Da die Absorption der Röntgenstrahlen um gegen 700 Proz. zunimmt, finden sich also nur etwa 7 Proz. der in Verbindung mit der K-Anregung absorbierten Strahlenenergie in der Elektronenstrahlung wieder. Es werden also offenbar Elektronen mit wesentlich kleinerer Energie als h.v emittiert, wie solche von de Broglie gemessen wurden. Sie treten aus der bestrahlten Platte nicht in merklicher Menge aus, während sie bei den oben unter a) genannten Versuchen (Messung in Gasen) zur Wirkung gelangen. Unerklärt bleiben aber die Abweichungen von den unter b) und c) erwähnten Untersuchungen.

Joseph A. Becker. The effect of a magnetic field on the absorption of x-rays. Phys. Rev. 22, 320—323, 1923, Nr. 4. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (vgl. diese Ber. 4, 431, 1923) untersucht der Verf. den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Röntgenstrahlenabsorption in Eisen, Aluminium, Kohlenstoff, Holz und Lithium. Das Ergebnis lautet dahin, daß magnetische Felder bis zu 18000 Gauß

auf die Absorption von Röntgenstrahlen, die von einer mit 30 bis 90 kV betriebenen Coolidge-Röhre mit W-Antikathode ausgehen, keinen merklichen Einfluß ausüben. Jedenfalls ist die Änderung der Absorptionskoeffizienten, wenn sie überhaupt existiert, kleiner als ½ bis 1 Prom.

Behnken.

- F. W. Bubb. Direction of  $\beta$ -rays Produced by Polarised X-rays. Nature 112, 363, 1923, Nr. 2810. Verf. bestätigt die schon von C. T. R. Wilson beobachtete Tatsache, daß eine Polarisation von Röntgenstrahlen sich bei der Auslösung von  $\beta$ -Strahlen darin äußert, daß die meisten  $\beta$ -Strahlen in der Richtung des elektrischen Vektors der polarisierten Röntgenstrahlen forteilen. Außerdem hat die große Mehrzahl der  $\beta$ -Teilchen eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des auslösenden Röntgenstrahles.
- **H. Lamb.** The Magnetic Field of a Helix. Proc. Cambridge Phil. Soc. 21, 477—481, 1923, Nr. 5. Fließt ein Strom in einer langen Schraubenlinie (Zylinderradius a, Steigungswinkel a), so ergibt derselbe in einem Punkt der Achse ein magnetisches Feld, dessen axiale Komponente  $\mathfrak{H}_s$  die gleiche ist, als wenn der Strom in Kreisbahnen den Zylindermantel erfüllte. Dazu kommt aber noch eine zweite Komponente  $\mathfrak{H}_s$ , deren Richtung in jedem Punkt der Achse senkrecht zum Radiusvektor nach dem nächsten Punkt der Strombahn ist. Diese Komponente läßt sich in geschlossener Form als Besselsche Funktion von ctg a darstellen; sie ist in allen praktischen Fällen sehr klein, wie folgende Tafel zeigt:

Sodann wird das Feld in einem beliebigen Punkt r,  $\vartheta$ , z berechnet. Es ergeben sich Fouriersche Reihen, die nach dem Argument  $\vartheta - \frac{z}{a} \cot g$  a fortschreiten, die Koeffizienten sind Besselsche Funktionen von r. Diese Reihen (je eine für den Innenund Außenraum des Solenoids) versagen nur in unmittelbarer Nähe des Stromleiters.

- **E. Mathy.** Induction mutuelle de deux solénoides à axes parallèles. Journ de phys. et le Radium (6) 3, 178–180, 1922, Nr. 5. Es werden verschiedene Formeln und Reihenentwicklungen für die gegenseitige Induktivität  $M_{AB}$  zweier in parallelen Ebenen liegenden kreisförmigen Leiter A und B zusammengestellt, nach früheren Arbeiten des Verf. (Journ. de phys. 2, 227 und 355, 1921). Aus diesen läßt sich die Gegeninduktivität zweier Solenoide mit parallelen Achsen zusammensetzen nach der Formel  $M=\frac{1}{2}(M_{AC}+M_{BD}-M_{AD}-M_{BC})$ . Dabei begrenzen die Kreise A und B die Grundflächen des ersten Solenoids, C und D die des zweiten.
- W. H. Martin and H. Fletcher. High Quality Transmission and Reproduction of Speech and Music. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 43, 230—238, 1924, Nr. 3. [S. 887.]
- H. Nyquist. Certain Factors Affecting Telegraph Speed. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 43, 124—133, 1924, Nr. 2. Es wird (nach Carson) der Satz bewiesen, daß bei sehr langen Verbindungen und hoher Telegraphiergeschwindigkeit die Form der ankommenden Zeichen in erster Näherung nur vom Zeitintegral der Sendespannung abhängt. Von zwei miteinander zu vergleichenden Kurven der Anfangsspannung ist also diejenige günstiger, die mit der Zeitachse die größere Fläche einschließt. Von diesem Standpunkt aus ist mit der rechteckigen Zeichenform ungefähr gleich-

wertig diejenige, die daraus durch Vorschaltung einer eingliedrigen Drosselkette entsteht, während die Zeichengebung "mit Sinushalbwellen" ungünstiger ist. Ferner sind, wenn man die Zeichenform nach dem Fourierschen Integralsatz zerlegt, die Amplituden der höheren Frequenzen bei der Sendemethode mit Drosselkette am geringsten, was mancherlei Vorteile hat. Weiter wird eine von Squier vorgeschlagene Telegraphiermethode (diese Ber. 4, 1238, 1923) abgelehnt, da sie sich durch Superposition der Zeichengebung mit Sinushalbwellen und einer dauernden Sinusschwingung auffassen läßt; letztere überträgt aber keine Nachricht und ist insofern überflüssig. Schließlich wird gezeigt, daß die Telegraphiergeschwindigkeit bei sonst gleichen Umständen proportional  $\log m$  ist, wo m die Anzahl der verschiedenen Elemente bedeutet, aus denen das Alphabet sich zusammensetzt; bei den bisher benutzten Alphabeten ist m=2 oder 3.

Kuno Fischer. Eine Vierdrahtverstärkerschaltung mit "natürlicher Leitungsnachbildung". Elektrot. ZS. 45, 233—234, 1924, Nr. 12. Die hier angegebene Schaltung entspricht der bekannten Zweidraht-Zweirohrschaltung, aber statt der künstlichen Leitung dient als Nachbildung eine zweite Leitung, die im gleichen Linienzug in gleicher Richtung verläuft. Die Schaltung benutzt also vier Drähte, aber, ungleich der Vierdrahtschaltung, werden beide Paare für das Sprechen in beiden Richtungen benutzt. Es wird kurz über Versuchsergebnisse berichtet, dann folgen Rentabilitätsbetrachtungen.

K. Höpfner und B. Pohlmann. Sprachübertragung in langen Fernkabelleitungen. Elektrot. ZS. 45, 135–137, 1924, Nr. 8. Damit das Fernsprechen über lange Kabel möglich sei, muß die Verstärkung die gleiche Frequenzabhängigkeit haben wie die Kabeldämpfung. Dies wird durch Abstimmung der Vor- und Nachübertrager sowie dadurch erreicht, daß entzerrende Kreise (frequenzabhängige Nebenschlüsse) eingebaut werden. So ist es gelungen, Dämpfung und Verstärkung im Bereich der Kreisfrequenzen von  $\omega=3000$  bis 12000 einander gleich zu machen. Weiter wurde festgestellt, daß auf einer 1250 km langen Sprechverbindung (0,9-mm-Adern des Normalkabels in Vierdrahtschaltung) die Einschwingvorgänge die Sprachübertragung noch nicht stören.

E. A. Crellin. Some Experiences with a 202-Mile Carrier-Current Telephone. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 42, 1275—1277, 1923, Nr. 12. Kurze Beschreibung einer Anlage für Hochfrequenztelephonie längs Kraftleitungen. Für die Trägerströme wird dabei der ganze Linienzug in Simultanschaltung benutzt; die Verständigung bleibt erhalten, solange noch eine Leitung ununterbrochen und ungeerdet bleibt. Sehr große Sendeenergie (bis 500 Watt); Empfang mit Lautsprecher. Salinger.

Erich Habann. Untersuchungen über Hochfrequenztelephonie auf Starkstromleitungen. Jahrb. d. drahtl. Telegr. 22, 142—155, 1923, Nr. 4; Elektrot. u. Maschinenb. 41, 713—717, 1923, Nr. 50. Aus der allgemeinen Theorie der Fortpflanzung von Schwingungen längs Leitungen ergibt sich, daß Starkstromleitungen an sich für den Betrieb mit Hochfrequenzströmen recht günstig sind; beeinträchtigt werden sie aber durch abzweigende Stichleitungen. Die Apparate werden kapazitiv mit der Leitung gekoppelt; bei der Abstimmung ist die Kapazität der Speisetransformatoren zu berücksichtigen. Betrieb mit zwei Wellen auf einer Leitung wird durch eine selektive Brückenschaltung ermöglicht, in deren Diagonalen die Abstimmmittel für je eine Frequenz liegen. Weiter wird das Anrufverfahren beschrieben, sowie eine Anordnung zur Überbrückung von Trennschaltern.

Wilhelm Geyger. Eine einfache Anordnung zur Einstellung beliebiger Phasenverschiebungen bei Wechselstrommessungen. Helios 29, 385-386, 1923, Nr. 42. Nach einer kurzen Übersicht über die bisher bekannt gewordenen Anordnungen zur Einstellung beliebiger Phasenverschiebungen wird über eine einfache Phasenreglervorrichtung berichtet, welche ermöglicht, Wechselstrommessungen, bei denen sonst ein an Drehstrom angeschlossener Phasenregler benutzt wird, mit einphasigem Wechselstrom auszuführen. Eine leicht zusammenstellbare Anordnung wird beschrieben, und es werden einige Anwendungsbeispiele mitgeteilt.

Grundsätzliches zur Wärmeberechnung elektrischer Robert Pohl. Maschinen, insbesondere der im Kreisprozeß gekühlten Turbogeneratoren. Arch. f. Elektrot. 12, 361-369, 1923, Nr. 4. [S. 956.]

Donald Bratt. The Multiple-Radial System of Cooling Large Turbo-Generators. Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 43, 185-193, 1924, Nr. 3. Die Abhandlung diskutiert die theoretische Grundlage eines speziellen Turbogeneratoren-Ventilationssystems, bei dem die kühlende Luft sich in verschiedene Zweige teilt und durch die Statorblechpakete radial ein- und ausströmt. Eine große Reihe von Versuchen an einem Modell dieses Systems in voller Größe ist vor kurzem von der Westinghouse Company ausgeführt worden. Die Versuche sind in einer Abhandlung von C. J. Fechheimer unter dem Titel "Experimental study of ventilation of turboalternators" beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit sind die Strömungsvorgänge unter gewissen vereinfachenden Annahmen mathematisch behandelt. Sie lassen sich durch transzendentale Gleichungen wiedergeben, die sich unter gewissen Umständen auf einfache algebraische Gleichungen reduzieren lassen. Die Anwendung der Gleichungen wird schließlich an einem Zahlenbeispiel gezeigt.

H. H. Poole. Some experiments on the convection of heat in vertical water columns. Proc. Dublin Soc. (N. S.) 17, 267-273, 1924, Nr. 33. Versuche an einfachen und doppelten mit Wasser gefüllten Rohren zu geologischen Zwecken. Bei den geringen Temperaturgradienten in der Erdkruste ist die Konvektion in den mit Wasser gefüllten Poren von Steinen gering. MAX JAKOB.

## 6. Optik aller Wellenlängen.

Nils Zeilon. Sur les équations aux dérivées partielles à quatre dimensions et le problème optique des milieux biréfringents. Nova Acta Soc. Upsal. (4) 5, 1-128, 1921, Nr. 4. Die Lösung der in der ersten Arbeit (diese Ber. 3, 2, 1922) aufgestellten Differentialgleichung führt zu dem Ergebnis, daß der Lichtvektor durch den Curl eines Vektorpotentials mit den Komponenten Φ, Ψ, X auszudrücken ist, die sich als gewisse zweite Ableitungen der Fundamentallösung der Gleichung ergeben. Das Potential verschwindet für alle negativen Werte der Zeitkoordinate, ebenso für alle Punkte (x, y, z) und beliebige Zeiten außerhalb der anfänglichen Wellenfläche und innerhalb einer späteren Wellenfläche. Die beiden Wellenflächen sind als wahre Kaustiken im Huygensschen Sinne zu bezeichnen.

H. S. Uhler. Correlation of elementary proofs of the fundamental properties of oblique deviation by prisms. Journ. Opt. Soc. 6, 1072-1075, 1922,

- Nr. 10. Es wird darauf hingewiesen, daß die Ableitung der Formeln für schiefe Strahlen im Falle eines in ein bestimmtes Medium eingebetteten Prismas vollkommen elementar gegeben werden kann.

  H. R. SCHULZ.
- A. Whitwell. On the form of the wave-surface of refraction. Trans. Opt. Soc. 24, 209—225, 1923, Nr. 4. Wood hat zur Ermittlung der Wellenfläche einer reflektierten Welle eine graphische Methode angegeben, die nun auch auf den Fall der Brechung einer ebenen oder sphärischen Welle ausgedehnt wird. Nach Ermittlung einer Orthogonalfläche können die einzelnen Formen der Wellenfläche ermittelt werden, die nach fünf Typen geordnet werden können. Die graphische Methode ist jedoch nur anwendbar im Falle großer Aberrationen. Bei korrigierten Systemen können überdies noch andere Formen der Wellenfläche sich ergeben, als dies bei einfachen Systemen der Fall ist und die kurz als tellerförmig, tellerförmig mit eingebogenem Rand, geschlossene Fläche, becherförmig und schüsselförmig bezeichnet werden. H. R. SCHULZ.
- F. Staeger. Methoden zur Messung der Brenn- und Schnittweiten optischer Systeme. Central-Ztg. f. Opt. u. Mech. 45, 1—3, 1924, Nr. 1. Es wird behandelt 1. die Messung der Brennweite auf der optischen Bank, 2. die Abbesche Fokometermethode, 3. die Messerschneidenmethode, 4. die Methode der streifenden Abbildung eines Spaltes. Letztere kann auch, wenn man das Objektiv schwenkbar anordnet, zugleich zur Bestimmung der Lage des hinteren Hauptpunktes dienen.
- Carl Leiss. Neues Theodolit-Mikroskop in vereinfachter Form. Centralbl. f. Min. 1924, S.188—191, Nr. 6. Beschreibung eines einfachen Polarisationsmikroskops mit einem in drei Ebenen drehbaren Objekttisch für Objektträger von  $28\times48\,\mathrm{mm}$ . Es stellt eine Vereinfachung des früher vom Verf. beschriebenen petrographischen Mikroskops dar. H. R. Schulz.
- F. Twyman. The Hilger microscope interferometer. Trans. Opt. Soc. 24, 189—208, 1923, Nr. 4. Das Hilgersche Interferometer für Linsenuntersuchungen ist konstruktiv umgeändert worden, um auch kurzbrennweitige Linsensysteme mit Sicherheit untersuchen zu können. Zunächst werden die möglichen Anordnungen beschrieben, die teils auf die Benutzung eines Vergleichsobjektivs im zweiten Strahlenbündel zurückgreifen, teils Planspiegel und teils Kugelspiegel zur Reflexion benutzen. Eine Beschreibung des Justierganges sowie eine Vorschrift zur Versilberung von Glasflächen ist angeschlossen.
- J. W. Nicholson and F. J. Cheshire. On the Theory and Testing of Right-Angled Prisms. Proc. Roy. Soc. London (A) 104, 572—587, 1923, Nr. 728. Für die Prüfung von einfachen rechtwinkligen Prismen auf Winkelfehler  $\varepsilon$  und Pyramidalfehler  $\eta$  wird vorgeschlagen, das Prisma mit seiner Hypotenusenfläche auf den Tisch eines Spektrometers zu setzen und es dann um eine vertikale Achse zu drehen. Der Bildpunkt, der bei fehlerfreien Prismen an derselben Stelle liegt, wie das direkte Bild ohne Zwischenschaltung von Prismen, beschreibt dann eine Kurve, die als semikubische Parabel betrachtet werden kann. Die für die Beobachtung besonders geeigneten Scheitelpunkte der Parabel sind durch die Strecken  $f \eta (\sqrt{2} n^2 1 1)$  und  $f \varepsilon (\sqrt{2} n^2 1 1)$  gegeben, wobei f die Brennweite, n die Brechungszahl des Prismas bedeutet.

Hermann Kellner. An apparatus for testing the perception of depth. Journ. Opt. Soc. Amer. 7, 857-860, 1923, Nr. 10. Mit Rücksicht auf im Kriege gebaute stereoskopische Entfernungsmesser wurde es wichtig, die Meßleute auf ihr

stereoskopisches Tiefenunterscheidungsvermögen zu untersuchen. Hierfür war ein handliches und kräftiges Instrument erforderlich. Das für diesen Zweck von Pulfrich konstruierte Zeisssche Stereoskop wird wegen der Mikrometereinrichtung für zu leicht verletzlich gehalten. Daher hat der Verf. ein neues Instrument hergestellt. In der Brennebene der Linsen eines Stereoskops ist ein Stereogramm angebracht, das zwei Reihen von vertikalen Linien darstellt, die eine liegt quer zur Visierrichtung, die andere etwas schräg, so daß auf der rechten Seite die vertikalen Linien der zweiten Reihe näher erscheinen als die der ersten Reihe, auf der linken Seite umgekehrt. Die Linien der ersten Reihe haben eine rötliche, die der zweiten Reihe eine grünliche Farbe. Vor jedem stereoskopischen Teilbild ist eine Blende angebracht, welche immer nur je drei zusammengehörige Linien sichtbar macht, zwei rote und eine grüne. Der Beobachter hat nun für verschiedene Blendenstellungen anzugeben, ob er die grüne Linie vor oder hinter den beiden roten sieht. Die Verschiebungsvorrichtung der beiden miteinander verbundenen Blenden trägt eine Skale. Chr. v. Hoff.

T. M. Lowry and R. G. Parker. On an improved temperature control for the Pulfrich refractometer. Journ. scient. Instr. 1, 16—21, 1923, Nr. 1. Die Temperaturegulierung beim Pulfrichschen Refraktometer genügt nur, wenn die Temperaturdifferenz zwischen Außentemperatur und Bestimmungstemperatur nicht allzu groß ist, weil der Wärmeausgleich zwischen Heizwasser und Flüssigkeitsprobe unzureichend ist. — Bei der Hilgerschen Neukonstruktion sind die Bohrungen weiter und damit ist die durch die gleiche Pumpe bewegte Wassermenge etwa verdoppelt. — Um den noch verbleibenden Fehler zu bestimmen, sind die Brechungsexponenten besonders reiner Stoffe (Toluol, Benzol, Äthylenbromid) für vier verschiedene Wellenlängen bei verschiedenen Temperaturen geprüft worden. Als Temperaturkoeffizienten sind dabei benutzt die Werte:

λ	Toluol	Benzol	Äthylenbromid	
670,8	0,000 574	0,000 640	0,000 579	
579,0	575	645	582	
546,1	584	653	583 5	
435,9	595	675	606	

Bei einer Temperaturdifferenz von 9° des Heizwassers gegen die Umgebung erhielt man Temperaturdifferenzen zwischen Meßflüssigkeit und Heizwasser von 0,17, 0,16 und 0,27°, bei einem Zeissschen Apparat dagegen etwa doppelt so große Werte. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes war in etwa 20 Minuten erreicht. H.R. Schulz.

- A. Jobin et G. Yvon. Spectromètre Jobin et Ivon. Rev. d'Opt. 2, 517-521, 1923, Nr. 12. Das Spektrometer, das mit einem Prisma mit konstanter (90°-) Ablenkung versehen ist, unterscheidet sich von der bekannten Konstruktion nur durch die Anwendung von Teleobjektiven im Kollimator und im Fernrohr. H. R. Schulz.
- K. Vogtherr. Über Aberration und Michelsonversuch. Astron. Nachr. 217, 381-395, 1922, Nr. 5203. [S. 872.]
- F. Hayn. Aberration und Michelsonversuch. Astron. Nachr. 218, 11-12, 1923, Nr. 5209. [S. 872.]
- J. Wodetzky. Über Lichtstrahlenkrümmung, Spektrallinienverschiebung und Krümmungsradius des Universums im Anschluß an Poisson. Astron. Nachr. 217, 397—403, 1923, Nr. 5204. [S. 873.] v. Brunn.

Hans Kienle. Die Absorption des Lichtes und die Grenze des Sternsystems. ZS. f. Phys. 20, 388-393, 1924, Nr. 6. Berichtigung dazu ZS. f. Phys. 21, 264, 1924, Nr. 4. Das von v. Seeliger angegebene Kriterium für das Vorhandensein einer Grenze des typischen Sternsystems ist vielfach mißverstanden worden. Van Rhijn hat die Erscheinung auf Fehler in der Größenskale der Sterne zurückzuführen versucht. Kopff äußerte die Ansicht, daß eine lichtabsorbierende Schicht eine Grenze des Systems in der von Seeliger angenommenen Art vortäuschen könne. — Dagegen die behauptete Gesetzmäßigkeit offenbart sich in einer Unstetigkeit der zweiten Differentialquotienten gewisser Funktionen. — Diese Unstetigkeit kann erklärt werden nur durch Zusammenwirken einer im Endlichen liegenden Begrenzung des Sternsystems und eines endlichen Höchstwertes der absoluten Helligkeit der Sterne. - Vom Standpunkt der Praxis gibt es nur die eine Möglichkeit: Wenn die Sternzählungen den funktionellen Verlauf so genau festzulegen gestatten, daß der Sprung in den zweiten Differentialquotienten sich unzweideutig zu erkennen gibt, dann ist damit der Beweis erbracht für die endliche Begrenzung des typischen Systems. - Das Vorhandensein einer etwaigen Absorption — die ohnehin sehr wahrscheinlich ist — kann an dieser Tatsache als solcher nichts ändern. Die Absorption würde nur in der Richtung einer Verkleinerung der wahren Dimensionen des Systems gegenüber den W. W. HEINRICH. ohne Berücksichtigung der Absorption gefundenen wirken.

Hans Kienle. Die Absorption des Lichtes im interstellaren Raume. Jahrb. d. Radioakt. 20, 1-46, 1923, Nr. 1. Die Arbeit ist gewissermaßen selbst ein Sammelreferat über die den Gegenstand behandelnden Spezialarbeiten, so daß bei einem nochmaligen kürzenden Referate vieles von dem Inhalt verloren gehen muß. - Nach allgemein orientierender Einleitung folgen: die Darlegung der astronomischen Grundbegriffe und Zeichen (die Zusammenfassung ist ja für Nichtastronomen bestimmt), eine reiche Literaturübersicht, die Geschichte und die bisher versuchten Lösungsmethoden des Problems. Als optische Eigenschaften, durch die sich ein etwaiges interstellares Medium verraten könnte, kommen in Betracht: Dispersion, elektive und Gesamtextinktion; die selektive Absorption wird nicht behandelt, da sie offenkundig nicht vorhanden ist. Die Dispersion würde die zeitlich-spektrale Auseinanderziehung eines aus großer Entfernung gegebenen Lichtsignals bewirken. Als solche Lichtsignale hat man zunächst die scharf ausgeprägten Minima der Bedeckungsveränderlichen untersucht (Nordmann, Tickhoff). Die Ergebnisse, anfangs als positiv lebhaft begrüßt, sind vor späterer Kritik in nichts zerflossen. Zu gleich negativen Resultaten hat die andere Methode zum Nachweis der Dispersion geführt, die als Signal die Extreme der Geschwindigkeitskurven spektroskopischer Doppelsterne benutzt (Tickhoff, Belopolski). Nachweisbare Dispersion zeigt also der interstellare Raum nicht. Noch eine andere Überlegung spricht gegen die Deutung der positiv ausgefallenen Ergebnisse als Dispersion: es würden sich nur schwer denkbare Konsequenzen für die Extinktion ergeben; hier ist allerdings die im wesentlichen von Lebedew stammende Schlußkette nicht lückenlos. - Die Untersuchung über die elektive Extinktion stützt sich im wesentlichen auf die Diskussion der Farbindizes. Auch hier hat sich im Laufe der Entwicklung deutlich ein Gang von positiver zu skeptischer Beurteilung gezeigt. Kapteyn glaubte eine Abhängigkeit des Farbindex von der galaktischen Breite feststellen und als Extinktionswirkung auffassen zu können. De Sitter und Schwarzschild aber zeigten bald, daß die Dinge wesentlich komplizierter lagen und durchaus nicht ohne weiteres eine Deutung im Sinne der Extinktion gestatteten. Das gleiche Schicksal hatten die Deutungsversuche, die an das photographische Schwärzungsgesetz anknüpften. Schwarzschild fand, daß, im Gegensatz zu der früher allgemein verbreiteten Ansicht, die photographische Schwärzung nicht mit der ersten, sondern einer niedrigeren Potenz der Expositionszeit wächst. Auch das ließ sich durch elektive Extinktion deuten (Turner), spätere eingehende Untersuchungen haben aber gezeigt, daß der Exponent der Expositionszeit im Schwärzungsgesetz im wesentlichen nur von photochemischen Vorgängen in der Schicht abhängt. Man weiß heute, daß der Farbindex von folgenden Faktoren abhängt: Dem Spektraltypus, der absoluten Helligkeit, der scheinbaren Helligkeit und eventuell der Entfernung. Alle Versuche aber, alle diese Einflüsse sauber voneinander zu scheiden, müssen als mißglückt angesehen werden; nur der alles andere weit überwiegende Einfluß des Spektraltypus läßt sich genau genug herausschälen. Jedenfalls dürfte die Änderung des Farbindex pro Sternweite (entsprechend 1" Parallaxe) 0, m0001 nicht übersteigen. — Klassisch in der Astronomie ist die Frage der Gesamtextinktion (Olberssches Phänomen). Schon lange ist bekannt, daß die Annahme einer konstanten räumlichen Verteilung der Sterne (ohne Zusatzhypothesen) zu unmöglichen phänomenologischen Konsequenzen führt. Man kann aber den Widerspruch gegen die Wirklichkeit heute noch annähernd gleich gut durch eine Extinktion oder durch eine nach außen abnehmende räumliche Sterndichte erklären. Daß letztere Erscheinung vorhanden ist, wird heute von keiner Seite mehr angezweifelt; wieweit aber die Extinktion mit bestimmend ist für die Phänomenologie des Sternhimmels, dazu reichen lie Beobachtungsergebnisse noch nicht aus; dafür brauchte man vor allem eine weit sicherere Kenntnis der mittleren Parallaxen der schwachen Sterne. — Das Endergebnis st, daß für eine allgemeine Abweichung des interstellaren Raumes vom idealen Vakuum seine Beweise vorliegen. In einzelnen räumlich eng begrenzten Gebieten finden dagegen kräftige Lichtabschwächungen statt (Höhlennebel, Kohlensäcke, dunkle Streifen n Spiralnebeln), doch ist die Natur dieser Abschwächungen noch nicht bekannt. A. v. BRUNN.

4. H. Borgesius. De proeven van Hoek en Dr. de Haas. Physica 4, 18-20, 924, Nr. 1. Der Hoeksche Versuch kann rechnerisch in gleicher Weise erfaßt werden, vie der von de Haas angegebene. Das Stehenbleiben der Interferenzstreifen kann Is Beweis für die Mitschleppungsformeln Fresnels gedeutet werden. H. R. Schulz.

Franz Rother und Karl Lauch. Über die Herstellung reinster, undurchichtiger Metallschichten durch Kathodenzerstäubung und deren optische Konstanten. Phys. ZS. 24, 462—464, 1923, Nr. 21/22. Um durch Kathodenerstäubung gute Spiegel zu erhälten, ist niedriges Vakuum (0,9 bis 0,1 mm), niedrige pannung (800 bis 3000 Volt), große (durch die Kathodengröße bestimmte) Stromstärke rforderlich. Als Gasfüllung diente immer Wasserstoff und Stickstoff. Die besonderen Verte für die verschiedenen Metalle werden in einer Tabelle angegeben, ebenso die ach den Wienerschen Formeln ermittelten Werte der optischen Konstanten der Ietalle. Der Absorptionskoeffizient  $\varkappa$  ist für das Gefüge der Schicht charakteristisch.

H. R. SCHULZ.

t. E. M. Jauncey. The scattering of x-rays and Bragg's law. Proc. Nat. cad. Amer. 10, 57—60, 1924, Nr. 2. Von verschiedenen Autoren (Jauncey und Ickart, Wolfers, Hulbert) ist die Frage erörtert worden, ob die experimentell stgestellten Abweichungen vom Braggschen Gesetz auf eine Änderung der Welleninge bei der Reflexion am Kristall, gemäß der Comptonschen Theorie, zurückeführt werden können. Gegenüber den sich widersprechenden Ergebnissen der biserigen Erörterung stellt Verf. an Hand einer genauen Rechnung fest: Wenn bei der effexion eine Wellenlängenänderung eintritt, sind Einfalls- und Reflexionswinkel nander nicht gleich. Man hat also zu unterscheiden, ob bei der Prüfung des raggschen Gesetzes die Kristallwinkel oder die Gesamtablenkungswinkel gemessen

werden. — Erstere haben Duane und Patterson gemessen; die Berechnung auf Grund eines angenommenen Comptoneffektes ergibt Werte für die Abweichungen, die nach Vorzeichen und einigermaßen auch in der Größenordnung hiermit übereinstimmen. Andererseits hat Hjalmar die Gesamtablenkungswinkel gemessen; die entsprechende Rechnung führt zu Werten, die zwar von der richtigen Größenordnung sind, aber von falschem Vorzeichen gegenüber dem Experiment. Da der Gesamtablenkungswinkel annähernd gleich dem halben Einfallswinkel ist, läßt sich auch die erste Rechnung auf die Messungen von Hjalmar anwenden. Hier ergibt sich wieder das richtige Vorzeichen, die Zahlenwerte differieren aber um das 50 fache. — Verf. gelangt zu der Schlußfolgerung, daß die teilweise vorhandene größenordnungsmäßige Übereinstimmung rein zufälliger Natur sei, mithin die Abweichungen vom Braggschen Gesetz in keiner Beziehung zum Comptoneffekt stehen.

Bergen Davis and Robert von Nardroff. Refraction of x-rays in pyrites. Proc. Nat. Acad. Amer. 10, 60-63, 1924, Nr. 2. Die Verff. bestimmen den Brechungsindex μ eines Pyritkristalls für die Wellenlängen der Mo K-α- und K-β-Linie  $(\lambda = 0.7078 \text{ und } 0.6311 \text{ Å.-E.})$  nach zwei Methoden: 1. Aus der Abweichung vom Braggschen Gesetz bei Messung der Reflexionswinkel in erster und vierter Ordnung. Es ergeben sich für  $\delta=1-\mu$  die Werte 4,6.10-6 bzw. 3,87.10-6 für die genannten beiden Wellenlängen. 2. Die zur Reflexion benutzte Kristalloberfläche wird unter einem Winkel gegen die inneren Netzebenen geschliffen, der nur wenig kleiner ist als der Einfallswinkel der Strahlung bei Reflexion. Es ergibt sich so streifende Inzidenz; dadurch wird bewirkt, daß die Abbeugung der Strahlen, die für die natürliche Kristallfläche nur 3,6" betragen würde, einen Betrag von 39", bei einem unter größerem Winkel geschliffenen Kristall sogar 159" erreicht. Diese Methode liefert genauere Werte; im Mittel wurde gefunden für  $\lambda = 0.7078$  bzw. 0.6311 Å.-E.:  $\delta = 3.33 \cdot 10^{-6}$ bzw. 2,82.10-6. Nach der klassischen Dispersionsformel von H. A. Lorentz berechnen sich demgegenüber die Werte:  $\delta = 3,29.10^{-6}$  bzw. 2,62.10-6 in guter Übereinstimmung mit der Messung. - In die Lorentzsche Formel gehen die Eigenfrequenzen der verschiedenen Elektronengruppen im Atom ein; jedes Glied wird sehr groß, wenn die Frequenz der auffallenden Strahlung dieser Eigenfrequenz nahekommt. Die Verff. wollen deshalb die Messungen an Pyrit wiederholen unter Benutzung der K-Strahlung von Kupfer. KULENKAMPFF.

Gustav Mie. Echte optische Resonanz bei Röntgenstrahlen. 2. Mitteilung. ZS. f. Phys. 18, 105-108, 1923, Nr. 2. Verf. glaubte in einer früheren Mitteilung (vgl. diese Ber. 4, 1485, 1923) eine von ihm als selektive Reflexion gedeutete Erscheinung als Beispiel für echte optische Resonanz von Röntgenstrahlen erklären zu dürfen. Die Erscheinung bestand z.B. bei der Reflexion eines Röntgenspektrums an einem Wismutkristall darin, daß im reflektierten Licht Wismutlinien auftraten, die im primären Spektrum nur als Teile des kontinuierlichen Spektrums vorkamen. Eine Nachprüfung ergab jedoch, daß diese Linien vorgetäuscht waren, dadurch, daß der Wismutkristall in bestimmter Weise von Zwillingslamellen durchwachsen war, die Nebenreflexe an den betreffenden Stellen zur Folge hatten. Vermeintliche selektive Reflexionen von Zink- und Bleilinien an Zinkblende- und Bleiglanzkristallen ließen sich bei sorgsamerer Wiederholung der Versuche nicht wieder auffinden und werden erklärt durch im Primärstrahlengang befindliche Bleiblenden, die auf Zinkplatten aufgeschraubt waren. Verf. zieht daher seine früher geäußerte Ansicht, daß die echte Resonanz bei Röntgenstrahlen von ihm in Gestalt selektiver Reflexion nachgewiesen sei, zurück. BEHNKEN.

- F. Wolfers. La déviation des rayons X à la surface des corps, et les effects produits par une fente. C. R. 177, 32—34, 1923. Nr. 1. In Bestätigung und Erweiterung früherer Beobachtungen teilt der Verf. folgende Ergebnisse über die Reflexion von Röntgenstrahlen bei streifendem Einfall mit: 1. Zur Beobachtung an leichten Stoffen wie C sind sehr weiche Strahlen erforderlich. Bei schweren Stoffen wird die Reflexion fast vollkommen. 2. Die größte Ablenkung gegen den einfallenden Strahl ist proportional dem Winkel, unter dem die Strahlenquelle vom reflektierenden Rande aus gesehen erscheint. 3. Der Versuch läßt sich auch mit sehr kleinem Brennfleck ausführen. 4. Polarisation scheint nicht aufzutreten. Verf. beschreibt weiterhin Erscheinungen, die beim Durchgange von Röntgenstrahlen durch einen schmalen konischen Spalt auftreten und Ähnlichkeit mit Interferenzerscheinungen haben. Es wird vermutet, daß die beobachteten Erscheinungen in Zusammenhang stehen mit Wahrnehmungen von H. Compton über Totalreflexion von Röntgenstrahlen (Phil. Mag. 45, 1121, 1923).
- C. V. Raman and K. R. Ramanathan. The Molecular Scattering of Light in Carbon Dioxide at High Pressures. Proc. Roy. Soc. London (A) 104, 357—368, 1923, Nr. 726. Es wird ein einfacher Apparat beschrieben, der es gestattet, Intensität und Polarisationszustand des zerstreuten Lichtes für Flüssigkeiten und Gase unter hohem Druck (1 bis 100 Atm.) zu messen. Die Zerstreuung bei CO<sub>2</sub> im Zustand ungesättigten Dampfes unterhalb der kritischen Temperatur ist nicht proportional der Dichte, sondern nimmt mit Annäherung an den Sättigungsdruck schneller zu. Die Polarisation des senkrecht zum einfallenden Bündel zerstreuten Lichtes wird dabei deutlich vollkommener. Komprimiert man die Flüssigkeit über den normalen Dampfdruck, so nimmt die Zerstreuung stark ab und die Polarisation wird unvollkommener. Oberhalb der kritischen Temperatur nimmt das Zerstreuungsvermögen anfangs mit zunehmendem Druck zu, um später wieder abzunehmen. Im allgemeinen lassen sich die Beobachtungen durch die Einstein-Smoluchowskische Formel gut darstellen, wenn die Einwirkung zeolotroper Moleküle berücksichtigt wird. In unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur zeigen sich Abweichungen. H. R. Schulz.
- B. Walter. Beugungsfransen an Spaltaufnahmen mit Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 5, 10, 1924, Nr. 1. "Vortragender hat bei Benutzung der früher mit Pohl zusammen benutzten Spalte mit Cu-K-Strahlung und größerer Intensität Aufnahmen erzielt, in denen an bestimmten Stellen des kreisförmigen Spaltbildes neben dem Hauptstreifen feine fransenartige Streifen erscheinen, die kaum anders als durch Beugung der Strahlen zu erklären sein dürften."
- H. Schulz. Die Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen. Central-Ztg. f. Opt. u. Mech. 45, 37-39, 1924, Nr. 5.
- H. Schulz und H. Hanemann. Über das optische Verhalten von Metalloberflächen. ZS. f. Phys. 22, 222—227, 1924, Nr. 4. Unter bestimmten Annahmen über Größe und Verteilung der Gefügeelemente läßt sich nachweisen, daß die von Drude abgeleiteten Formeln für die Amplituden- und Phasenänderungen durch die Oberflächenschicht einer anderen Deutung fähig sind, wobei jedoch zwei voneinander unabhängige Konstanten auftreten, die durch die optischen Konstanten des Metalles selbst gegeben sind. Da nun bereits durch die Struktureigenschaften die Abweichungen erklärt werden können, andererseits aber künstliche Oberflächenschichten gleiche Wirkungen hervorbringen und die Änderung des Polarisationszustandes daher keine eindeutige Ursache zu haben braucht, ist im allgemeinen bei Bestimmung der optischen

Konstanten ein empirischer Ausgleich geboten. Dieser ergibt sich zwanglos durch die gleichzeitige Anwendung der Drudeschen Näherungsformeln und der Zakrewskischen Berechnungsart. Auf diesem Wege sind als wahrscheinlichste Werte ermittelt worden:

Stahl . . . . 
$$\nu = 2,22,$$
  $\kappa = 3,17$  Kupfer . . .  $\nu = 0,515,$   $\kappa = 1,691$  für  $\lambda = 546$  m $\mu$ . Cd<sub>3</sub> Cu<sub>2</sub> . . .  $\nu = 0,896,$   $\kappa = 3,853$  H. R. Schulz.

- L. W. Taylor. A new method of utilizing polarized light in crystallographic analysis. Phys. Rev. (2) 23, 110, 1924, Nr. 1. (Kurzer Sitzungsbericht.) Da bei der Untersuchung von Körpernim reflektierten Licht die Schwingungsform des reflektierten Lichtes vom Einfallswinkel abhängt, so muß hierfür paralleles Licht benutzt werden. Mit einem für polarisiertes Licht eingerichteten Goniometer können die gewöhnlichen kristallographischen Messungen und auch Reflexionsbeobachtungen gemacht werden, ohne die Lage des Kristalls zu ändern.

  H. R. Schulz.
- G. Dupont et L. Desalbres. Sur un cas curieux de séparation d'inverses optiques par distillation et par cristallisation. C. R. 176, 1881—1884, 1923, Nr. 26. Terebenthinessenzen von Aleppo und von Bordeaux, einer besonders wirksamen fraktionierten Destillation unterworfen, zeigen die Eigentümlichkeit, daß der Kopf der Pinenfraktion höhere optische Aktivität besitzt. Die nähere Untersuchung erwies, daß daran inaktives Pinen schuld ist, welches sich bei der Destillation in den Köpfen und bei der Kristallisation in der Mutterlauge konzentriert. Dieses inaktive Pinen ist kein Racemat, und daher wirkt ein Zusatz des optisch Inversen zur reinen optisch aktiven Substanz nur als Verunreinigung und erniedrigt die Kristallisationsgeschwindigkeit.
- C. V. Raman. Opalescence Phenomena in Liquid Mixtures. Nature 110, 77-78, 1922, Nr. 2750. Bei der Ableitung seiner Formel für die Lichtzerstreuung in Flüssigkeitsgemischen hat Einstein (Ann. d. Phys. (4) 33, 1910) nur die freiwilligen lokalen Konzentrationsschwankungen der Gemische berücksichtigt und die Lichtzerstreuung berechnet, welche infolge der sich daraus ergebenden Schwankungen des Brechungsquotienten entstehen. Verf. weist darauf hin, daß auch der Einfluß der Schwankung der Dichte einer jeden Komponente einzeln in Betracht gezogen und die Einsteinsche Formel daher mit einem Zusatzglied versehen werden muß. Wird diese Korrektur angebracht, so ergibt sich, daß in unmittelbarer Nähe der Temperatur, bei welcher die Trennung des Gemisches in zwei gesonderte Phasen erfolgt, der weitaus größte Teil des Effekts von den Kozentrationsschwankungen hervorgebracht wird, daß aber bei höheren oder tieferen Temperaturen die Wirkungen der Dichteschwankungen und der molekularen Anisotropie nicht mehr vernachlässigt werden dürfen, daß sie sogar in hinreichendem Abstand von der kritischen Löslichkeitstemperatur die Hauptrolle spielen. Der erhöhte Einfluß der molekularen Anisotropie müßte sich ferner in einer Zunahme der verhältnismäßigen Mengen des unpolarisierten Lichtes in dem transversal zerstreuten Lichtstrahl mit der Entfernung von der kritischen Temperatur kundgeben. Diese theoretischen Folgerungen sind durch eine Arbeit von V. S. Tamma, die unter der Leitung des Verf. ausgeführt wurde, bestätigt worden. Verf. weist ferner darauf hin, daß nach den Ergebnissen einer Untersuchung von Seshagiri Rao und ihm die molekulare Anisotropie bei der Zerstreuung des Lichtes eine Funktion der Schwingungsfrequenz des einfallenden Lichtes ist, was darauf hinweist, daß die Anisotropie tatsächlich auf einer Verschiedenheit der Frequenz der Molekel in verschiedenen Richtungen beruht. Er bemerkt endlich noch, daß in

einer mit großer Sorgfalt ausgeführten Reihe von Versuchen über die Lichtzerstreuung in Äther, Benzol und normalem Pentan innerhalb eines weiten Temperaturbereiches ober- und unterhalb der kritischen Löslichkeitstemperatur die Einstein-Smoluchowskische Theorie der molekularen Lichtzerstreuung bestätigt worden ist.

J. Holtsmark. Über die Verbreiterung von Spektrallinien. II. Phys. ZS. 25, 73-84, 1924, Nr. 4. Verf. erweitert die früher (Ann. d. Phys. 58, 577, 1919) angegebene Theorie der molekularelektrischen Verbreiterung von Spektrallinien unter Berücksichtigung der Endlichkeit der Atome. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion der elektrischen Feldstärke in einem Gase wird nur unerheblich geändert, die Verschiebung des Maximums gegenüber den alten Formeln ist gleich der van der Waalsschen Konstante b, gleich dem vierfachen Verhältnis des Molekularvolumens zum Gesamtvolumen. Eine Neuberechnung der Breiten von der Wasserstoffserienlinie  $H_a$  ergibt befriedigende Übereinstimmung mit älteren Messungen von Michelson, wenn man den Debyeschen Wert 4,4.10-26 CGS für die Quadrupolkonstante annimmt. Es wird auf die Notwendigkeit genauerer quantitativer Bestimmungen der Verbreiterung hingewiesen, in den meisten Untersuchungen wurde die Ionendichte gar nicht berücksichtigt. Eine Berechnung von Messungen im Lithium- und Zinkbogen zeigt, daß die Ionendichte wahrscheinlich außerordentlich verschieden ist. Messungen von Linienbreiten im leuchtenden Helium von Taylor beweisen, daß auch im Geisslerrohr die Ionendichte so groß werden kann, daß die dadurch bewirkte Verbreiterung überwiegend wird. Verf. schlägt vor, die Wahrscheinlichkeitsfunktion direkt zu prüfen an einer Linie, deren Starkeffekt in einer einseitigen Verschiebung besteht. Eine solche Linie mußte durch das molekularelektrische Feld eine Intensitätsverteilung erhalten, die mit der genannten Wahrscheinlichkeitsfunktion identisch ist. J. HOLTSMARK.

Walter F. Colby. Use of half quantum numbers in interpretation of hydrogen chloride absorption bands. Phys. Rev. (2) 23, 295, 1924, Nr. 2. (Kurzer Sitzungsbericht.) Im ultraroten Absorptionsspektrum von HCl wurde bei 1300°C eine schwache Bande beobachtet, die dem Übergang der Oszillationsquantenzahl  $1 \longrightarrow 2$  entspricht. Die Kombinationsbeziehungen zwischen den drei Banden  $0 \longrightarrow 1$ , 2 und 1 → 2 sind nur dann innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit erfüllt, wenn man für die Numerierung der Linien halbe Laufzahlen benutzt.

Raymond T. Birge. The band spectrum of nitrogen, and its theoretical nterpretation. Phys. Rev. (2) 23, 294-295, 1924, Nr. 2. (Kurzer Sitzungsbericht.) Eine vorläufige Untersuchung der Stickstoffbanden zeigt, daß die zweite und vierte Deslandressche Gruppe gemeinsamen Endterm haben, der seinerseits wieder Anfangsterm der ersten Gruppe ist. Der Schluß, daß das Anregungspotential der zweiten Gruppe danach um rund 4 Volt höher als das der ersten Gruppe ist, stimmt mit der Erfahrung überein. Die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den drei Gruppen egen eine Numerierung fest, die mit dem physikalischen Verhalten der Banden Auszeichnung des Überganges 0 -> 0 der Oszillation bei Änderung des Stromkreises, bei Anregung durch Elektronenstoß, bei Zumischung von Gasen, Temperaturänderung) m Einklang ist. "Aktiver Stickstoff" ist nach der Einordnung seiner Banden ein netastabiles, angeregtes, neutrales  $N_2$ -Molekül, mit hoher Oszillationsquantenzahl ( $\geq 11$ ). Die Bande 3371 wurde genauer untersucht, die drei Zweige des Tripletts über den Imkehrpunkt (Kante) hinaus verfolgt und die Nullstellen der Intensität bei m=8von der Kante aus gezählt) festgelegt. Das Trägheitsmoment wird im Endzustand ler zweiten positiven Gruppe zu 17,2.10-40 bestimmt. Die Gleichheit des Anfangstermes der roten Cyanbanden mit dem Endterm der zweiten und vierten Gruppe liegt nicht vor, es ist deshalb nicht berechtigt, die Cyanbanden dem N<sub>2</sub>-Molekül zuzuschreiben.

Kratzer.

- L. Citron. Über das Verhalten des Viellinienspektrums des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen. Ann. d. Phys. (4) 73, 470-476, 1924, Nr. 5/6. Die Arbeit ist ein weiterer Beitrag zu der Liste derjenigen Untersuchungen, die den Einfluß der verschiedenen Anregungsbedingungen auf das zweite Wasserstoffspektrum ermitteln wollen mit der Absicht, dadurch Serienlinien aussondern zu können. Die Arbeit untersucht hier den Einfluß tiefer Temperaturen. Das Spektrum wird unter gleichen Versuchsbedingungen bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Zimmertemperatur mit Induktorentladung im Geisslerrohr erzeugt und mit einem Steinheilschen Dreiprismenapparat zwischen 3900 bis 5000 Å.-E. aufgenommen. Die Platten werden dann mit einem Kochschen Registrierphotometer ausgewertet. Die veränderlichen Linien sind je nach der Intensitätsänderung, die sie bei tiefer Temperatur erfahren haben, in vier Gruppen eingeteilt, dabei werden für die Wellenlängen frühere Messungen zugrunde gelegt. Es gelingt aber nicht, bestimmte Liniengruppen aufzufinden oder sonst irgend einen systematischen Zusammenhang mit anderen untersuchten Eigenschaften des Viellinienspektrums festzustellen. MECKE.
- J. C. Mc Lennan. The Spectra of the Lighter Elements. Nature 113, 217—218, 1924, Nr. 2832. Dieser erste der vier unter diesem Titel zusammengefaßten Vorträge geht in der Hauptsache auf die Untersuchungsmethoden der Röntgenspektra von leichtatomigen Elementen ein. Größtenteils fallen diese Spektra noch in das mit Gitter zugängliche Spektralgebiet, das jetzt nach kurzen Weilenlängen bis zu 130 Å. E. ausgedehnt werden konnte. Im bisher unerforschten Bereich  $\lambda\lambda$  10 bis 130 Å. E. kommen photoelektrische Methoden an Stelle der photographischen Methode in Anwendung. So ist es denn jetzt möglich geworden, die  $\sqrt{\nu/R}$  Kurven der einzelnen Röntgenterme bis auf ihr erstes Auftreten im periodischen System zurückzuverfolgen.
- R. A. Millikan. The Spectra of the Lighter Elements. Nature 113, 218—219, 1924, Nr. 2832. Der Verf. bespricht seine bereits berichteten Arbeiten über die ultravioletten Spektra dieser Elemente (vgl. diese Ber. S. 786).
- A. Fowler. The Spectra of the Lighter Elements. Nature 113, 219—223, 1924, Nr. 2832. Es wird hier ein kurzer Überblick über die neuesten Ergebnisse der Spektroskopie gegeben: Funkenspektra verschiedener Ionisierungsstufen, Sommerfeldscher Verschiebungssatz, Elektronenanordnung in den Atomen u. a. Verf. setzt sich zum Schlusse noch mit den Schwierigkeiten einer zweckmäßigen Terminologie auseinander, da bei den Elementen mit wenigen Elektronen der prinzipielle Unterschied zwischen Röntgenspektra und Linienspektra verwischt wird.

Niels Bohr. The Spectra of the Lighter Elements. Nature 113, 223—224, 1924, Nr. 2832. Verf. geht auf seine neueren Untersuchungen über den Aufbau der Atome ein und hebt hervor, daß insbesondere ein eingehendes Studium der Spektralterme uns den Bau der Elemente und die Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente enthüllen können.

Joseph W. Ellis. Harmonic frequency relations in the infrared absorption spectra of liquids and solids. Journ. Opt. Soc. 8, 1-9, 1924, Nr. 1. Verf. setzt seine Versuche über die ultrarote Absorption organischer Flüssigkeiten mit einem

registrierenden Spektrographen weiter fort (vgl. diese Ber. S. 787) und findet auch bei verschiedenen Ölsorten, ferner bei Mesitylen, Pentan und Heptan dieselben Absorptionsbanden  $\lambda\lambda$  2,35  $\mu$ , 1,74  $\mu$ , 1,38  $\mu$ , 1,17  $\mu$ , 1,02 und 0,9  $\mu$ , die stets auftreten, wenn eine C-H-Bindung im Molekül vorhanden ist. Sie lassen sich als anharmonische Oberschwingungen durch die Formel  $\nu_n = n\nu_0(1-nx)$  darstellen mit den Werten  $\nu_0 \sim 151$  und  $\nu_0 x \sim 2,10$ . Auch die Wasserbanden, die Verf. noch um zwei weitere bei  $\lambda$  0.835  $\mu$  und  $\lambda$  0,745  $\mu$  ergänzt, bilden ein Schwingungssystem mit der Formel  $\nu = 168,8$  n. Die Bande bei 4,7  $\mu$ , die nicht in die Serie paßt, will Verf. einer O-O-Bindung durch Polymerisation der Wassermoleküle zuschreiben, da er eine Bande an dieser Stelle bei Sauerstoff gefunden haben will, eine andere charakteristische Sauerstoffbande bei  $\lambda$  3,2 wird durch eine der obigen Banden (2,97) verdeckt. Mecke.

H. C. Offerhaus. Golflengtemetingen bij helium in het zichtbare spectrum en de daarbij gebruikte interferentieverschijnselen. Physica 3, 309—321, 1923, Nr. 11. Die Arbeit bringt Interferometermessungen von Heliumlinien, die direkt an die rote Cadmiumlinie angeschlossen werden. Verwendet wird ein Fabry-Pérotsches Interferometer in der bekannten Versuchsanordnung; zur spektroskopischen Vorzerlegung des Lichtes dient hier ein Prismenapparat. Um den Phasensprung zu eliminieren, werden zwei Interferometerringe von 7,5 und 15 mm Dicke benutzt. Nach Anbringung der üblichen Korrekturen erhält der Verf. die folgenden Wellenlängen im Vergleich zu Messungen von Merril und Paschen.

Offerhaus	Merril	Paschen	Offerhaus	Merril	Paschen
7281,348	,349	,360	4471,479	,477	,479
7065,705	_	,719	4437,550	,549	,552
7065,191	,188	,200	4387,929	,928	,931
6678,150	,149	,150	4168,967	_	,965
5875,962		,967	4143,762	,759	,759
5875,619	,618	,622	4120,815	,812	,817
5047,737	,736	,735	4026,192	,189	,189
5015.677	,675	,680	3964,727	,727	,732
4921,929	,929	,930	3888,650	,646	,649
4713,145	,143	,143			
		ī l			M

MECKE.

H. J. Schlesinger and Mark W. Tapley. A method for the preparation of the double fluorides of the metals of the platinum group and the absorption spectra of the halogeno platinates. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 276—287, 1924, Nr. 2. Kaliumfluoroplatinat  $K_2$  Pt  $F_6$ , das wie andere Fluoroplatinate noch inbekannt war, wurde durch Zusammenschmelzen von fein zerteiltem Platin mit dem Bleidoppelfluorid 3 KF, HF, Pb  $F_4$  gewonnen. Es bildet eine blaßgelbe kristalline Masse, die bei  $25^{\circ}$  eine Löslichkeit von 0,0023 g in 100 g Wasser hat. Der Fluoroplatinatkomplex ist ziemlich beständig und wird erst in der Hitze durch eine wässerige Todkaliumlösung in den entsprechenden Jodokomplex verwandelt. Unterhalb Rotglut gersetzt sich die Substanz in Fluorkalium, Platin und Fluor. — Kaliumfluoroiridat  $K_2$  Ir  $F_6$  und Bleifluoroiridat Pb Ir  $F_6$  wurden nebeneinander beim Verschmelzen von Fluorkalium und Iridium mit dem schon erwähnten Bleidoppelfluorid erhalten. — Die Intersuchung der Absorptionsspektren nach der Methode von Hartley ergab für das Kaliumfluoroplatinat im Ultraviolett zwei schwache Banden, deren Köpfe bei den Schwingungszahlen 3175 und 3720 liegen. Die letztere ist fast identisch mit der einschwingungszahlen 3175 und 3720 liegen. Die letztere ist fast identisch mit der

fachen Bande des Chloroplatinats. Das Bromoplatinat zeigt eine breite Bande mit dem Kopf bei 3280. Das Jodoplatinat, das schwarze Kristalle und weinrote Lösungen liefert, hat zwei gut definierte Banden; eine sichtbare bei 1960 und eine ultraviolette bei 2920. Sämtliche untersuchten Platinate gehorchen dem Beerschen Gesetz. Um auf optischem Wege die relative Beständigkeit der komplexen Ionen zu prüfen, lösten die Verff. das Jodoplatinat in Lösungen von Fluor-, Chlor- und Bromkalium. In der Fluorkaliumlösung verschwand die sichtbare Bande des Jodosalzes vollständig, wodurch die völlige Umwandlung in das Fluorosalz angezeigt wurde. In der Bromidlösung war sie noch bemerkbar, während sie in der Chloridlösung mit voller Deutlichkeit auftrat. Die ultraviolette Bande war in allen Mischungen eliminiert worden. KAUFFMANN.

Victor Henri. Production de bandes étroites et de bandes larges dans le spectre d'absorption des corps en solution et à l'état de vapeur. C. R. 176, 1142-1145, 1923, Nr. 17. Der Verf. stellt folgende allgemeine Regeln auf: 1. Körper, deren Molekül eine einzige Doppelbindung C=C, C=O, C=N oder N=O enthält und im übrigen aus ganz gesättigten Atomgruppen besteht, besitzen sowohl in Lösung als auch im Dampfzustande nur breite Banden. 2. Körper, deren Molekül so einfach als möglich ist und zwei oder mehrere Doppelbindungen enthält, sei es kumuliert wie in den Ketenen H<sub>2</sub>C=C=O oder den Isocyanaten R<sub>2</sub>. C=C=NH, sei es konjugiert wie im Glyoxal, Diacetyl, Acrolein, Furan, Pyrrol, Thiophen, Benzol, Pyridin usw., zeigen in Lösung schmale Banden und im Dampfzustand ein Spektrum feiner Banden. 3. Entfernt man zwei Doppelbindungen durch Zwischenschaltung von Gruppen CH, voneinander, so verschmelzen die schmalen Banden, und man beobachtet nun sowohl in Lösung als auch im Dampfzustande nur noch breite Banden. 4. Wenn man das Molekül durch Einführung immer komplizierter werdender Gruppen beschwert, so vollzieht sich in Lösung eine Verbreiterung der schmalen Banden und im Dampfzustand eine Verschmelzung der feinen Banden. Schließlich erhält man nur noch breite und kontinuierliche Banden. So besitzt das Acrolein

zahlreiche schmale Banden, und sein Dampf zeigt ein sehr schönes Spektrum feiner Banden. Der Crotonaldehyd  $CH_3$ , CH=CH-CH

hat in Lösung nur noch ein breites Plateau mit leichten Wellen und als Dampf regelmäßige Bandenserien, aber ohne feine Struktur. Das Mesityloxyd

besitzt in Lösung und als Dampf zwei breite Banden ohne feine Struktur. Diese Übergänge zwischen schmalen und breiten Banden lassen sich besonders gut an Benzolderivaten beobachten. So haben die Monoderivate, welche:

F, Cl, Br,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , OH, OCH3,  $NH_2$ ,  $CH_2$ Cl,  $CHCl_2$ ,  $CCl_3$ ,  $CH_2$ OH, CN, COOHenthalten, in Lösung schmale Banden und als Dampf ein Spektrum feiner Banden. Die Monoderivate mit den Gruppen:

N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, COH, COCH<sub>3</sub>, CH:CHCOOH usw.

besitzen in Lösung nur breite Banden und als Dampf nur Gruppen zarter Banden ohne feine Struktur. KAUFFMANN.

Victor Henri. Structure des molécules et spectres d'absorption des corps à l'état de vapeur. C. R. 177, 1037-1040, 1923, Nr. 21. Das Absorptionsspektrum eines Körpers ist durch den Übergang seiner Moleküle aus dem normalen Energiezustand  $E_0$  in einen anderen E' bestimmt, der einer höheren Energie entspricht und aktiviert, sensibilisiert oder kritisch genannt wird. Nach dem zweiten Postulat Bohrs ruft die Frequenz  $v'=rac{E'-E_0}{h}$  diese Aktivierung hervor. Drei Arten von Aktivierungen sind zu unterscheiden: elektronische, atomistische und Molekülrotation. — Nimmt man an, daß die elektronische Aktivierungsenergie der Moleküle größer als 30 000 cal pro Gramm-Molekül ist, so ergibt sich  $\lambda < 9500$  Å.-E. Die Absorptionsbanden, die von elektronischer Aktivierung herrühren, liegen demnach im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet. Die Veränderungen der Vibrationsbewegungen der Atome oder Atomgruppen sind kontinuierlich, wenn es sich um elektrisch neutrale Systeme handelt, quantenhaft, wenn es sich um heteropolare Systeme handelt. Die Frequenz der Atomvibrationen beläuft sich auf 50 bis 1000 cm-1; die Energie der Atomaktivierung beträgt daher 150 bis 3000 cal pro Gramm-Molekül, und die entsprechenden Absorptionsbanden finden sich im mittleren Ultraviolett. Auch die Geschwindigkeit ω der Molekularrotation kann kontinuierlich und diskontinuierlich variieren. Ist das Molekül heteropolar und starr, so ist die Geschwindigkeit zu quanteln, und man hat  $\omega = rac{m\,h}{2\,\pi\,J}$ , wo m eine ganze Zahl und J das Trägheitsmoment des Moleküls bedeutet. Die Rotationsfrequenz ist von der Größenordnung einiger cm-1 und die zugehörige Aktivierungsenergie von der Größenordnung von 10 cal pro Gramm-Molekül; das Rotationsspektrum befindet sich im extremen Ultrarot. Ist das Molekül elektrisch neutral oder bildet es ein plastisches, leicht deformierbares System ohne festes Trägheitsmoment, so kann die Rotationsgeschwindigkeit auf eine kontinuierliche Art variieren. Aus den beschriebenen drei Fällen entspringen drei Typen von Absorptionsspektren. — Erster Typus: Dreifache Quantelung. Alle drei Bewegungen sind quantenhaft. Das Spektrum setzt sich aus mehreren Gruppen von Banden (elektronische Aktivierung) zusammen; jede Gruppe wird von einer oder mehreren Serien von Banden (atomistische Aktivierung) gebildet, und jede Bande zerlegt sich in eine oder mehrere Serien feiner, sehr nahe beieinander befindlicher Linien (Aktivierung der Molekularrotation). Das Verteilungsgesetz ist durch die Formel:

$$\frac{1}{\lambda} = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ \vdots \end{pmatrix} + n \cdot a + \dots + p \cdot b + \dots + q \cdot c + \dots + 2 \cdot \alpha \cdot m + \beta m^2$$

gegeben. A, B, C... entsprechen den verschiedenen elektronischen Aktivierungen; a, b, c, ... sind die Frequenzen der Atomvibrationen;  $\alpha$  erlaubt das Trägheitsmoment des Moleküls und  $\beta$  die Veränderlichkeit des Trägheitsmomentes zu berechnen; n, p, q, m sind positive oder negative ganze Zahlen. Beispiele sind: Schwefeldampf von 200 bis  $1000^\circ$ ; Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxyd, Phosgen, Glyoxal, Acrolein, Keten; Benzol und seine Monoderivate mit den Gruppen CH3, NH2, OH, Cl, Ba; Paraxylol, Pyridin usw. — Zweiter Typus: Doppelte Quantelung. Nur die Elektronenbewegung und die Atomvibration sind quantenhaft. Das Spektrum setzt sich aus mehreren Gruppen zusammen. Jede Gruppe ist aus Serien schmaler Banden (2 bis 5 Å.-E.) gebildet; die Banden sind aber kontinuierlich und zerlegen sich nicht in feine Linien. Beispiele sind: Ammoniak, Methyl- und Äthylamin, Thiophen, Furan, Pyrrol, Diacetyl, Crotonaldehyd; die Monoderivate des Benzols mit den Gruppen COOH, COCH3, NH(CH3); eine Reihe von Benzolderivaten mit zwei Kernen wie Naphthalin, Diphenylmethan, Dibenzyl, Benzil usw. — Dritter Typus: Einfache Quantelung. Nur

noch die Elektronenbewegung ist quantenhaft. Das Absorptionsspektrum setzt sich aus mehreren breiten, vollkommen kontinuierlichen Banden zusammen. Beispiele sind: Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid; alle carbonylhaltigen Stoffe (gesättigte Aldehyde und Ketone); alle carboxylhaltigen Stoffe (gesättigte Säuren und Ester); alle Körper mit einer Äthylenbindung; Körper, welche zwei der genannten Gruppen in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung enthalten; Körper, wo diese Gruppen in  $\alpha$ -Stellung sitzen, aber die substituierten gesättigten Gruppen kompliziert sind; Körper mit zwei Benzolkernen wie Diphenyl, Diphenylamin und Azobenzol. — Die Darlegungen veranlassen den Verf., in die chemischen Formeln den Begriff der elektrischen Polarität einzuführen. So ist beispielsweise für das Glyoxal H.  $\mathring{\text{CO}}$ .  $\mathring{\text{CO}}$ . H und für das Acrolein  $\overset{+}{\text{H}}_2\text{C} \overset{+}{=} \text{CH}$ . CO. H zu schreiben.

A. de la Bruère. Les spectres d'absorption des extraits tannants dans l'ultraviolet. Chim. et Ind. 11, 8-16, 1924, Nr. 1. In der ersten Note beschreibt der Verf. die Apparatur, mit deren Hilfe er die Absorptionsspektren untersuchte, und die erhaltenen Spektrogramme. Als Lichtquelle diente ein Eisenbogen, aus dessen Licht durch zwei gleiche rotierende Sektoren zwei gleiche Strahlenbündel ausgeschnitten wurden, die durch Quarzprisma direkt übereinander auf den Spalt eines Hilgerschen Spektrographen auftrafen. Während in das eine Bündel die zu untersuchende Lösung gebracht wird, verändert man die Öffnung des anderen Sektors. Auf den photographischen Negativen sucht man diejenigen Eisenlinien auf, welche in beiden Spektren von gleicher Intensität erscheinen, und erhält so für diese Wellenlänge durch Ablesung am entsprechend gradujerten veränderlichen Sektor unmittelbar den Wert von  $log J/J_1$ . J und  $J_1$  bedeuten Intensität des in die Lösung eintretenden und des sie verlassenden Strahls. Macht man die Aufnahmen für verschiedene Sektorengeschwindigkeiten auf der gleichen Platte, so kann man direkt die Absorptionskurve konstruieren. Zur Untersuchung gelangten Extrakte von Quebracho und Kastanien in mehreren Konzentrationen. In der zweiten Note werden Absorptionskurven gegeben, die sich auf Extrakte von Quebracho, Mimosa, Mangrove, Myrobolam, Eiche, Kastanien und Sumach beziehen. In der dritten Note wird auf Einwände eingegangen, die M. C. Lamb und V. C. W. Brown (J. Soc. Leather Trades' Chem. de Juin 1923) erhoben haben. Der Vorwurf, daß die Methode nicht für jeden Gerbstoff Absorptionsbanden liefert, die ihn charakterisieren, kann nicht genügend zurückgewiesen werden. Dagegen kann die Methode zur quantitativen Analyse dienen, wenn es sich um Mischungen von nur zwei Gerhstoffen handelt, die aber bekannt sein müssen.

**D.** Coster, Y. Nishina und S. Werner. Röntgenspektroskopie. Über die Absorptionsspektren in der L-Serie der Elemente La (57) bis Hf (72). ZS. f.

		Е	ler	ne	nt					$\cdot$ $L_{\mathtt{I}}$	$L_{ m II}$	$L_{ m III}$
57 La						٠				1968,9	2098,9	2253,7
58 Ce	81	٠	۰		٠				٠	1885,6	2006,7	2159,7
64 Gd	۰	٠		٠							1558,7	1706,2
66 Dy	۰			٠	٠	۰	٠	۰	٠	1364,8	1441,4	1587,0
68 Er	٠	٠	٠	۰	۰	٠	۰		۰	1266,9	1334,9	1479,6
69 Tm	٠		٠	٠	٠					1219,6	1284,9	1429,9
<b>70</b> Yb		٠	٠			٠	۰	٠		1176,5	-	1382,4
71 Cp									٠	1136,2	1194,5	1337,7
72 Hf										1097	1151,5	1293,0

Phys. 18, 207—211, 1923, Nr. 3/4. Die Verff. teilen für die L-Absorptionsgrenzen einer Reihe von Elementen zwischen 57 La bis 72 Hf die vorstehenden Wellenlängen mit (X-E.). Bei besonders sorgfältig exponierten Aufnahmen konnte eine Feinstruktur in Gestalt einer zweiten (und vielleicht noch einer dritten schwächeren) nach kurzen Wellenängen liegenden Absorptionslinie wahrgenommen werden. Die Messungen bringen eine nähere Bestätigung der in einer Arbeit von Bohr und Coster besprochenen Inregelmäßigkeit der Niveaukurven im Gebiete der seltenen Erden.

P. A. Ross. Experiments on Compton's change in wave-length on scattering. Phys. Rev. (2) 22, 201—202, 1923, Nr. 2. (Kurzer Sitzungsbericht.) Bereits referiert nach Science 57, 614, 1923. Vgl. diese Ber. 4, 1611, 1923. Behnken.

3. E. Nyswander and S. C. Lind. Measurements of thermo-phosphorescence of glass produced by radium radiation. Phys. Rev. (2) 23, 296, 1924, Nr. 2. Kurzer Sitzungsbericht.) Die Intensität des beim Erwärmen radiumbestrahlter Gläser ausgesandten Lichtes wurde mit einem Polarisationsphotometer gemessen. Die von deichen Oberflächen emittierten Lichtsummen waren unabhängig von der Erhitzungsteschwindigkeit. Sie waren größer, wenn zwischen Bestrahlung und Erhitzung kürzere deit lag. Es wurden Proben auf konstant 130° erhitzt und die Intensität des Lichtes u verschiedenen Zeiten gemessen. Daraus wurden die Konstanten K einer mononolekularen chemischen Reaktion bestimmt.

Philip F. Gottling. The determination of the time between excitation and mission for certain fluorescent solids. Phys. Rev. (2) 22, 566-573, 1923, Ir. 6. Da die zwischen Erregung und Lichtausstrahlung verstreichende Periode der Ounkelheit beim Bariumplatincyanür zu kurz für den Meßbereich des Synchrono-Phosphoroskops ist, versuchte der Verf. die Methode von Abraham und Lemoine C. R. 129, 206, 1899) in modifizierter Form anzuwenden. Diese Methode stützt sich uf die Doppelbrechung, welche in Flüssigkeiten unter dem Einfluß eines elektrotatischen Feldes auftritt. Ein Kondensator, der von zwei in Flüssigkeiten wie chwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol eingetauchten wagerechten Metallplatten gebildet rird, kann sich durch eine seitliche Funkenstrecke entladen. trecke und Kondensator wird ein Nicol angebracht. Wenn der Funken durch den aum zwischen den Kondensatorplatten beobachtet wird, ist es unmöglich, das Licht urch einen zweiten dicht vor das Auge gehaltenen Nicol auszulöschen, wofern nicht er Weg, den das Licht bis zum Erreichen des Kondensators zurücklegen muß, eine eeignete Verlängerung erfährt, etwa durch einen in richtiger Entfernung hinter der unkenstrecke aufgestellten Spiegel. Die Doppelbrechung der Flüssigkeit, als welche itrobenzol gewählt wurde, variiert unter diesen Versuchsbedingungen mit der Zeit. rieser Umstand wird zur Messung der Zeit, welche zwischen dem Augenblick des unkenübergangs und dem Beginn des dadurch erregten Fluoreszenzlichtes verfließt, adurch benutzt, daß der Stand des Spiegels so geregelt wird, daß das Fluoreszenzcht gerade nicht mehr durch den zweiten analysierenden Nicol geht. Die Entfernung wischen diesem Stand und demjenigen, bei welchem das direkte Funkenlicht auselöscht wird, ergibt durch Division mit der Lichtgeschwindigkeit die Zeitdauer des unkelheitsstadiums der fluoreszenten Substanz an. Von näheren apparativen Einzeleiten ist hervorzuheben, daß das Licht, bevor es den ersten Nicol trifft, einen eugen oalt zu passieren hat, ferner daß in seinen Gang, nachdem es den Kondensator ver-Lt und bevor es in den zweiten Nicol eintritt, ein Doppelbildprisma eingeschaltet t. Der analysierende Nicol wird unter Abtrennung des Kondensators von der Funkenstrecke zunächst so orientiert, daß nur ein Bild des Spaltes sichtbar ist, und hierauf bis zur Auslöschung dieses Bildes gedreht. Dies ist seine Nullstellung. Bei der Verbindung des Kondensators mit der Funkenstrecke erscheint dieses Bild wieder, und um es wieder zum Verschwinden zu bringen, ist um einen Winkel  $\alpha$  zu drehen. Unter Benutzung auch des anderen Bildes kann man durch umgekehrtes Drehen den Winkel  $2\alpha$  bestimmen. Der jeweilige richtige Spiegelstand wird so aufgesucht, daß das Fluoreszenzlicht und das direkte Funkenlicht gleichen Wert von  $\alpha$  liefern. — Das Bariumplatincyanür ergab als Zeitdauer der Dunkelheitsperiode  $(2,12\pm0,01)\cdot10^{-7}$  Sek. Rhodamin, das in Accton, Essigsäure und Glycerin gelöst war und glänzend rot fluoreszierte, ergab  $(2,11\pm0,14)\cdot10^{-8}$  Sek.

Joseph Kenneth Marsh. Studies in Fluorescence Spectra. Part I. Some Benzenoid Hydrocarbon Vapours. Journ. chem. soc. 123, 3315—3324, 1923, Nr. 734, Dezember. Die untersuchten Dämpfe standen unter einem Druck von 12 bis 15 mm. Ihre Temperatur wurde auf dem Verdampfung sichernden Minimum gehalten. Die Fluoreszenzspektren der Dämpfe sind komplizierter als die der Lösungen, besonders im Falle des Benzols und des Toluols. Das Benzol emittiert die drei Hauptköpfe der blauen Banden der Teslalumineszenz, welche aber bei Drucken von 5 bis 6 cm nicht mehr sichtbar sind. Das Fluoreszenzspektrum weicht vom Lumineszenzspektrum bei ihm nur dahin ab, daß bei kurzen Wellenlängen die Bandenserien vollständiger sind. In nachfolgenden Tabellen bedeuten die Werte Schwingungszahlen  $(1/\lambda)$  und die Buchstaben s, f und b stark, f schwach und b breit.

Fluoreszenzspektrum des Benzoldampfes.

Gruppe H	Gruppe $G$	Gruppe F	$egin{array}{c} Gruppe \ E \end{array}$	Gruppe $D$	Gruppe C	Gruppe B	Gruppe A	Gruppe a
3937	3859	3749   s	3651s ↑	3552 s ↑	3453	-3354 ↓	3254 ↓	
3929	3850 <i>b</i>	0/10/0	3647	3550	3447 ★	3351 ★	3251 ↑	
3922 f	3846-39	3741	3642 <i>f</i>	3541	3442-38	3001 T	0201 1	
3862 ↓	3837 ★		3639 b	3536	3436 f	3337 ↓	3237 ↓	
	3830 ↑	3734 s	3635 8 ↑	3533 ★	3434 ↑	3335 ↑	3234 ♦	
	3821 <i>s</i>		-	0000 1	0101		02017	
_	3816	3724	3624 <i>f</i>	3523 ) ↓	3423	3326?Hg	3222	3123
-	3813		3622-19	3520		-		0120
	3809	3717 s	36188 ★	3517	3417	3318 ↑	3218	
	3803	*******	3615-11	_	outs. 1	~		
	3797	3707	3607- 3	3509-5	3411)	********		
	3795			3504 f	3405 } f		3204 f	3106
	<b>37</b> 89	3700	3601-97	3501 ★	3400	· Spenis		
-	3784	3692	3593-90	3493	3393 f	_		
*****	3778					ta		
	37648 ↑	3685-1 <i>b</i>	3586	3487?f	3389	3288		
	3752		3583~ 0	3483?f	3389-77			
-		3676 <i>b</i> f	3575 f	3473 ↓	(Gruppe?)	3277↓	_	
_		3670)		3472	—	3274 ↑	3172	
	-	3666 }f	Hg	-			3165	_
		3663	_	-		-	3160	
		3652	3555	Annaga .				
		1		1				1

Toluoldampf wurde unter einem Druck von 3 cm und bei einer Temperatur von 400 untersucht und ergab folgende Banden:

Fluoreszenzspektrum des Toluols.

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			1		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		~ "			Gruppe C
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3831 <i>s</i>	3748	3648	3549 s	3446
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3824	3741	3642		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3816	3736	,	-	-
-     3712     3609-6     3507     -       -     3704     -     -     -       -     3697     -     -     -       -     3693     3594     -     -       -     3687     3588     3487     -       -     3681     3584 s     -     -       -     3669 s     -     -     -       -     3663     -     3463     -       -     3659     3559     -     -	3808 .	3730	3627	3530 s	3426
- 3704	3802 f	3722			
-     3697     -     -     -       -     3693     3594     -     -       -     3687     3588     3487     -       -     3681     3584 s     -     -       -     3669 s     -     -     -       -     3663     -     3463     -       -     3659     3559     -     -	_	3712	3609-6	3507	
—     3693     3594     —     —       —     3687     3588     3487     —       —     3681     3584 s     —     —       —     3669 s     —     —     —       —     3663     —     3463     —       —     3659     3559     —     —		3704	_		
—     3687     3588     3487     —       —     3681     3584 s     —     —       —     3669 s     —     —     —       —     3663     —     3463     —       —     3659     3559     —     —		3697			-
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		3693	3594		_
-     3669 s     -     -     -       -     3663     -     3463     -       -     3659     3559     -     -	menus.	3687	3588	3487	_
—     3663     —     3463     —       —     3659     3559     —     —	-	3681	3584 <i>s</i>	<u> </u>	_
— 3659 3559 — — —	position	3669 s		_	
		3663		3463	_
_ 3652	_	3659	3559		_
		3652	_	-	_

Äthylbenzoldampf wurde bei 650 untersucht und zeigte ein viel schwächeres Spektrum als Toluol. Nur drei oder vier Banden wurden gefunden, anstatt sieben oder acht bei der Teslalumineszenz bei 160. Vermutlich ist daran die höhere Temperatur schuld. Die Banden lagen bei 3758, 3749 f, 3649 bs, 3721 bf, 3672 bs. — o-Xylol lieferte bei 500 ein bemerkenswert starkes Spektrum, das aus zwei schmalen Banden bei 3731 und 3722 bestand, aus einer Bande von 3718 bis 2960 und aus der stärksten Bande zwischen 3583 und 3525. - Mesitylen zeigte ein völlig umgeworfenes Benzolbandenspektrum. Es wurde bei ungefähr 1000 untersucht und fluoreszierte nicht sehr stark. Die Fluoreszenz begann bei etwa 3690 bis 3700, besaß bei 3616 eine schwache Bande, stieg bei 3598 plötzlich an und fiel bei 3502 ab, um sich hierauf wieder zu erheben. Von da ab war die Intensität konstant bis ungefähr 3295 und schwand dann bei etwa 3000 auf Null ab. — Styrol, bei 600 geprüft, wies nur schwache Fluoreszenz auf, die bei 3525 einsetzte. Banden traten auf bei 3490 und 3483. Die Intensität wuchs bei 3474 plötzlich und fiel bei 3425 wieder ab. Undeutliche Banden, vielleicht vier oder fünf, machten sich zwischen 3413 und 3378 bemerkbar. Eine deutliche Bande stand bei 3372 und eine andere, welche den Kopf einer Region gesteigerter Intensität bildete, bei 3356. Zwei oder drei schwache Banden waren in der Nähe von 3330 bemerkbar. Das Ende des Spektrums war unbestimmt bei rund 2725. —

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> . С Н <sub>3</sub>	$C_6H_5$ . $C_2H_5$	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH:CH <sub>2</sub>
3749 98 3651 99 3552 99 3453 99 3354 100	3748 3647 98 3549 103 3446	3749 3649 100 — — —	3695 3598 3502 96	- - 3474 3372 102

Phenylacetylen zeigte ein ziemlich schwaches Spektrum, das bei 3560 anfing, sich bei 3520 rasch verstärkte und dann bei etwa 2775 deutlich erlosch. — Durch die Fluoreszenzspektren der verschiedenen aufgezählten Kohlenwasserstoffe zieht sich eine gewisse Regelmäßigkeit, welche durch vorstehende Tabelle zum Ausdruck kommt. Das Intervall ist überall fast gleich groß. — Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Dämpfe überdecken sich oft und bestehen dann aus identischen Banden. Kauffmann.

Maurice Curie. Action des radiations rouges et infra-rouges sur les substances photoluminescentes. Journ. chim. phys. 20, 437-463, 1923, Nr. 4. Der Verf. beschreibt zunächst seine Versuchsanordnung für das Studium der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Temperatur. Eine Quecksilberlampe bestrahlt zwei lumineszenzfähige Flächen, von denen die eine auf der Temperatur der Umgebung bleibt, während die Temperatur der anderen variiert wird. Beide Flächen sind aus derselben fluoreszierenden Substanz hergestellt. Das Licht der unveränderten Fläche wird durch einen Nicol und einen Lummer-Brodhun-Würfel dem Auge des Beobachters zugeführt und durch Drehen des Nicols auf gleiche Intensität mit dem gleichfalls durch den Würfel gehenden Licht der anderen Fläche eingestellt. Zwischen Quecksilberlampe und Flächen befinden sich ziemlich dicke nickeloxydhaltige Lichtfilter, welche die erregende Beleuchtung genügend unsichtbar machen. — Die untersuchten Flußspatvarietäten zeigten bei gewöhnlicher Temperatur nur eine einzige violette Bande; bei niederen Temperaturen unterhalb - 1000 trat aber bei allen eine neue breite, im allgemeinen sehr intensive Bande auf, die sich vom Rot bis ins Grüne ausdehnt und sich von der violetten sauber abtrennt. Ihr Erscheinen ist nicht mit einer Verminderung der Intensität der violetten Bande verknüpft und hat auch nichts mit dem gleichfalls im Rot und Grün gelegenen, von Samarium herrührenden System enger Banden gewisser Flußspäte zu tun. Die violette Bande ist vermutlich auf Mangan, die rot-grüne auf eine seltene Erde zurückzuführen. Die Thermolumineszenz, welche beim Erwärmen auf 500 auftritt und sich bis 2000 verstärkt, ist noch bei solchen Temperaturen sehr intensiv, wo die Photolumineszenz bereits beinahe Null ist. Nach beendeter Thermolumineszenz ist der Flußspat farblos, aber nach dem Abkühlen immer noch photolumineszent. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Temperatur stellt der Verf. durch Kurven dar, die aber bei den verschiedenen Flußspatproben, deren Thermolumineszenz vorher durch Erhitzen zerstört worden war, verschieden ausfallen. Er untersucht ferner phosphoreszenzfähige Sulfide, Zinkoxyd, Willemit und Rubine. Die erhaltenen Kurven sind von sehr verschiedener Form und machen die Schlußfolgerungen unsicher. Im allgemeinen neigt bei tiefen Temperaturen die Helligkeit der phosphoreszenten Substanzen zur Abschwächung, während sie bei fluoreszenten Körpern gleich bleibt oder sich verstärkt; man kann aber nicht auf dieser Basis eine einfache Scheidung in zwei Kategorien durchführen. Der Punkt, wo mit wachsender Temperatur das Leuchtvermögen verschwindet, ist sehr wechselnd, und bei ein und demselben Verdünnungsmittel gibt es Unterschiede von mehreren hundert Graden für verschiedene Banden. Am widerstandsfähigsten ist der Rubin, dessen Fluoreszenz erst über 400° weicht; hierauf folgen der Willemit und das Schwefelcalcium. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Leuchtvermögen vermindert, ist im allgemeinen sehr groß. Zur Erklärung der Fluoreszenzabnahme mit steigender Temperatur stellt der Verf. nach Diskussion der anderen Anschauungen die Ansicht auf, daß der Vorgang mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit verknüpft ist. Er zeigt am besonders stark fluoreszierenden grünen Zinksulfid, daß durch Steigern der Temperatur bis auf 3000 die Eigenleitfähigkeit nach einem anfänglichen Abfallen schließlich bis auf über das Achtfache anwächst; die Leitfähigkeit während der Belichtung ist sogar noch zwei- bis dreimal höher. Für die Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Thermolumineszenz wird vom Verf. zur gemeinsamen Deutung angenommen, daß die erregende Energie ein Elektron von der phosphorogenen Gruppe ablöst. Gewisse so befreite Elektronen dringen in ein elektronegatives Atom des Verdünnungsmittels (S, O, F usw.) ein und vervollständigen die Elektronenniveaus dieser Elemente. Beim Zurückfallen auf das Energieniveau des phosphorogenen Zentrums wird das Elektron zur Ursache der Lichtausstrahlung. KAUFFMANN.

S. J. Wawilow. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen. ZS. f. Phys. 22, 266—272, 1924, Nr. 4. Der Bruchteil der gesamten absorbierten Strahlung, welche sich in die Energie der sekundären Fluoreszenzstrahlung verwandelt, wird vom Verf. "Fluoreszenzausbeute" genannt und mit k bezeichnet. Stellt man sich vor, daß einem Quantenabsorptionsakt  $(h\nu_1)$  ein Fluoreszenzakt  $(h\nu_2)$  entspricht und die übrigbleibende Energie  $h(\nu_1-\nu_2)$  in andere Formen umgesetzt wird, so gilt  $k \leq \nu_1/\nu_2$ (muß wohl heißen:  $\nu_2/\nu_1$ . Der Ref.). Identifizierung von  $\nu_1$  und  $\nu_2$  mit den entsprechenden Werten des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums ergibt z. B. für Fluorescein  $k \leq 0.94$ . Die vom Verf. zur Ermittlung der Fluoreszenzausbeute angewandte Methode besteht darin, daß er die Fluoreszenz der zu untersuchenden Flüssigkeit, die sich in einer planparallelen Küvette befindet, mit der zerstreuten Strahlung einer matten, weißen Oberfläche vergleicht, deren Albedo wenig von 1 abweicht und die angenähert dem Lambertschen Gesetze folgt. Als Mattfläche diente Magnesiumoxyd, das durch Abbrennen von Magnesiumband auf eine dünne Milchglasplatte aufgetragen war. Fluoreszierende Schicht und zerstreuende Platte wurden unter Winkeln von 10 und 300 beleuchtet. Eine Korrektion wegen der Absorption der Fluoreszenz in der Lösung wurde im Hinblick auf die starke Verdünnung nicht vorgenommen. Ebenso wurde eine Korrektion wegen der Reflexion des Lichtes an den gläsernen Küvettenwänden unterlassen, und zwar deswegen, weil angenommen wurde, daß diese Fehlerquellen durch die Abweichungen vom Lambertschen Gesetz und die Abweichungen der Albedo von 1 in erster Annäherung kompensiert werden. Die so verursachten systematischen Fehler können 10 bis 20 Proz. von k betragen. Die Resultate, die sich auf Farbstofflösungen mit einem Gehalt von 10-5 bis  $10^{-6}\,\mathrm{g/cm^3}$  beziehen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Unter  $A_m$  und  $F_m$ sind die Wellenlängen der Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzkurven aufgeführt. (Offenbar sind die Symbole  $A_m$  und  $F_m$  verwechselt worden. Hier im Referat sind sie umgestellt. Der Ref.)

Farbstoff	Lösungsmittel	$A_m$	$F_m$	42	k
Fluorescein	Wasser	492 mμ	515 mμ	$23~\mathrm{m}\mu$	0,80
95	Methylalkohol	496	520	24	0,74
"	Äthylalkohol	502	525	23	0,66
Magdalarot	77	564	585	21	0,54
Rhodamin Sch. G.	Wasser	523	545	22	0,50
Rhodamin 5G	77	530	553	23	0,37
Rhodamin B	" "	556	578	22	0,25
Eosin bl.	. 27	520	543	23	0,15
Acridinrot	77	542	565	23	0,08
Erythrosin	. "	525 (?)	547	22	< 0,02(?)
Uranglas	Glas .	488	514 (?)	26	0,23

Es wird das unerwartete Ergebnis festgestellt, daß im Falle der typischen fluoreszierenden Farbstoffe die Fluoreszenzausbeute k nicht sehr von 1 verschieden ist und im Falle von Fluorescein selbst sehr nahe bei 1 liegt, im Widerspruch mit der klassischen Auffassung über die thermische Absorption. Genauere Messungen sind beabsichtigt.

KAUFFMANN.

R. Ladenburg. Der unsymmetrische elektrische Effekt an den D-Linien. Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 5, 9, 1924, Nr. 1. "Fortsetzung früherer Versuche über den Einfluß starker elektrischer Felder auf die Absorptionslinien des Na-Dampfes. Beide D-Linien zeigen annähernd die gleiche Verschiebung nach Rot, proportional dem Quadrat der Feldstärke, und zwar wird die parallel zum Feld schwingende Komponente wesentlich stärker (etwa zwei- bis dreimal so stark) wie die senkrecht schwingende Komponente verschoben. Beschreibung einer Anordnung zur Untersuchung des elektrischen Effektes an der Resonanzstrahlung."

René Audubert. Action de la lumière sur les électrodes de métaux à faible tension de dissolution. C. R. 177, 818-821, 1923, Nr. 18. Zwei Plättchen aus gleichem Metall werden in einen Elektrolyten getaucht, und das eine davon wurde bestrahlt. Unabhängig vom Elektrolyten wirkte die belichtete Oberfläche immer als Anode beim Platin, Kupfer und Quecksilber, immer als Kathode beim Gold und Silber. Diese Regel hat nur so lange Gültigkeit, als keine sekundären Wirkungen, wie photochemische Zersetzung des Elektrolyten oder Änderung der Elektrode, einsetzen. In allen Fällen sind die blauen Strahlen viel wirksamer als die roten; die Empfindlichkeit der Metalle gegenüber letzteren variiert in umgekehrtem Sinne wie die Lösungstension. Es scheint für jedes Metall eine Erregungsschwelle zu existieren, welche sich beim Übergang zu elektropositiveren Elementen nach höheren Frequenzen verschiebt. Die Wirkung wechselt wenig mit dem Elektrolyten und ist vom Anion unabhängig. Wahrscheinlich überlagern sich zwei Effekte; der eine ist dem Elektrodenmetall selbst zuzuschreiben; der andere weniger wichtige rührt von der Schicht absorbierter Kationen her, welche mit einer durch die Lösungstension gegebenen Intensität festgehalten werden. KAUFFMANN.

Robert Owen Griffith and William James Shutt. The Photochemical Reactivity of Ozone in Presence of Other Gases. Part I. Journ. chem. soc. 123, 2752—2767, 1923, Nr. 733, November. Die Verff. untersuchten die Wirkung sichtbaren Lichts (Wellenlängen zwischen 360 und 760 m $\mu$ ) konstanter Intensität auf Mischungen von Ozon und Sauerstoff, ferner auf Mischungen von Ozon. Sauerstoff und Wasserstoff. Die Geschwindigkeit der Reaktion 2  $O_3 \longrightarrow 3$   $O_2$  erwies sich als proportional dem Quadrat der Ozonkonzentration. Bei Mischungen aus ozonisiertem Sauerstoff und Wasserstoff greifen zwei Reaktionen Platz, nämlich 2  $O_3 \longrightarrow 3$   $O_2$  und  $O_3 \longrightarrow 0$  und

KAUFFMANN.

Robert Owen Griffith and Jane Mac Willie. The Photochemical Reactivity of Ozone in Presence of Other Gases. Part II. Journ. chem. soc. 123, 2767—2774, 1923, Nr. 733, November. Wie in der vorangehenden Arbeit werden Mischungen von ozonisiertem Sauerstoff mit anderen Gasen untersucht. Als Zumischungen wurden verwendet: Helium, Argon, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. In allen Fällen tritt die Reaktion  $2.0_3 \longrightarrow 3.0_2$  ein; im Falle des Kohlenoxyds kommt aber noch der Vorgang  $0_3 + 0_2 \longrightarrow 0_2 + 0_2$  hinzu. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst infolge der Beimischung. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein aktiviertes Ozonmolekül

einen Energieüberschuß nach Kollision mit einem Molekül eines anderen Gases behält, st am größten für Helium, Argon und Stickstoff in der gegebenen Reihenfolge, geinger für Kohlenmonoxyd und dioxyd und am kleinsten für Sauerstoff. KAUFFMANN.

. Petrikaln. Über die Chemilumineszenz und die Energieumwandlungen ei der Oxydation des Phosphors. ZS. f. Phys. 22, 119-126, 1924, Nr. 1/2. Die Strahlung sich oxydierenden Phosphors besitzt ein ultraviolettes Spektrum, das om Verf. mit Hilfe eines Quarzspektrographen von kleiner Dispersion in Expositionseiten von 100 Stunden und mehr aufgenommen wurde. Fünf Banden, deren Schwerunkte ungefähr bei 3270, 2600, 2530, 2460 und 2390 A.-E. liegen, ließen sich festtellen. Dieses Spektrum ist verschieden von dem, welches Verf. früher mit einem pektrographen größerer Dispersion beobachtete. Ein Vergleich mit dem Bogenpektrum des Phosphorpentoxyds in Eders Atlas erwies, daß das Lumineszenzpektrum des sich oxydierenden Phosphors das Bandenspektrum des Phosphorentoxyds darstellt. Der Hauptbetrag der bei der Oxydation zu Pentoxyd frei verdenden großen Energie wird in Translationsenergie umgewandelt, wie sich in der tarken Erwärmung zeigt; nur ein kleiner Teil kommt als Ionisierungsenergie, ultraiolette Bandenemission und kontinuierliche Emission über das ganze Spektrum zur erteilung. Die merkwürdig kleine Bildungsenergie des Trioxyds kann damit erklärt verden, daß neben ihm Ozon entsteht, das enorme Energie in sich birgt. Dazu muß in Sauerstoffmolekül gespalten werden, und die hierfür erforderliche beträchtliche Energie kommt in dem Ozonmolekül wieder zum Vorschein. KAUFFMANN.

Muriel Catherine Canning Chapman. A Quantitative Investigation of the hotochemical Interaction of Chlorine and Hydrogen. Journ. chem. soc 23, 3062-3081, 1923, Nr. 734, Dezember. Der Verlauf der Vereinigung von Wassertoff und Chlor in Mischungen elektrolytischen Gases und Sauerstoff ist nahezu unbhängig vom Gasdruck. In Mischungen, in welchen die Konzentrationen des Wasserstoffs und Sauerstoffs konstant gehalten werden, ist der Betrag der Verinigung a) proportional der ersten Potenz der Chlorkonzentration, wenn verhältnisnäßig wenig Wasserstoff vorhanden ist, b) proportional einer Potenz der Chlorconzentration zwischen 1 und 2, wenn mehr Wasserstoff anwesend ist, c) proportional lem Quadrat der Chlorkonzentration, wenn der Gehalt an Chlor klein und der an Wasserstoff groß ist. In Mischungen, in welchen die Konzentrationen des Chlors und Sauerstoffs gehalten werden, ist der Betrag der Vereinigung a) proportional der Wasserstoffkonzentration bei kleinem Wasserstoffgehalt, b) umgekehrt proportional iner Potenz der Wasserstoffkonzentration ziemlich kleiner als 1/2 bei mäßigem Nasserstoff- und Chlorgehalt, c) umgekehrt proportional einer Potenz der Wassertoff konzentration ziemlich kleiner als 1 bei kleinem Chlorgehalt. Die mathematische Formulierung der Befunde ergibt:

$$\frac{d \left[ \mathbf{H} \, \mathbf{Cl} \right]}{d \, t} = \frac{k_1 \left[ \mathbf{H}_2 \right] \left[ \mathbf{Cl}_2 \right]^2}{k_3 \left[ \mathbf{H}_2 \right]^2 - \mathbf{x} \left[ \mathbf{O}_2 \right] + \left[ \mathbf{Cl}_2 \right]} \cdot$$

n einer angehängten Notiz versuchen D. L. Chapman und M. C. C. Chapman eine heoretische Deutung dieses Zusammenhanges. Die Chlormoleküle geraten bei der Bestrahlung in einen aktiven Zustand, der sich infolge Kollisionen zum Teil auf die auerstoffmoleküle überträgt. Die aktivierten Sauerstoffmoleküle reagieren mit dem Vasserstoff unter Wasserbildung, zum Teil bilden sie durch Kollision aktivierte Chlormoleküle zurück. Die aktivierten Chlormoleküle reagieren nach dem Massenwirkungsesetz mit dem Wasserstoff, teilweise verwandeln sie sich unter Degradation der Inergie in inaktive Moleküle zurück.

W. Kuhn. Décomposition de l'ammoniaque par les rayons ultraviolets et loi d'équivalence photochimique. C. R. 177, 956-957, 1923, Nr. 20. Trockenes Ammoniakgas wurde mit dem Licht eines starken kondensierten Funkens bestrahlt, aus dem ein Quarzmonochromator die Strahlen 2025 bis 2140 isolierte. Die Anzahl absorbierter Quanten betrug bei vielen Versuchen 2 bis 2,5 und war vom Druck, der zwischen 900 und 5 mm Hg variiert wurde, unabhängig. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt im Intervall zwischen 10 und 200 nicht von der Temperatur ab; auch von der Größe der Quarzoberfläche des Gefäßes ist sie unabhängig und unterscheidet sich hierin von der Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung. Gegenwart von metallischem Natrium ist ohne Wirkung, woraus hervorgeht, daß Spuren von Wasser die Reaktion nicht beeinflussen. Im totalen Licht vollzieht sich die Zersetzung bis zur vollständigen Zersetzung in Wasserstoff und Stickstoff und ist die Geschwindigkeit der absorbierten Energie proportional. Unter denselben Belichtungsbedingungen zeigen wässerige Ammoniaklösungen keine Spur einer Zersetzune. Strahlt nur eine Linie, etwa 2063, ein, so wird die Zahl der für die Zersetzung erforderlichen Quanten gleich 3,4 und erhöht sich sogar bis auf 10, wenn die Monochromatisierung sehr gut ist. Für die Linie 2063 liefert ein Quant eine Energiemenge, welche für die Reaktion NH3 -> N + H2 + H gut ausreicht, nicht aber für die Reaktion  $NH_8 \longrightarrow N + H + H + H$ . KAUFFMANN.

Otto Warburg und Erwin Negelein. Bemerkung zu einem Aufsatz von F. Weigert: Photochemische Bemerkungen zur Thunbergschen Theorie der Assimilation der Kohlensäure. ZS. f. phys. Chem. 108, 101—102, 1924, Nr. 1/2. Eine Besprechung, welcher F. Weigert (ZS. f. phys. Chem. 106, 313, 1923) die Assimilationsuntersuchungen der Verff. unterwirft, könnte den Eindruck erwecken, als ob der Assimilationsvorgang "seit jeher" als Grenzflächenreaktion aufgefaßt und als ob diese Auffassung von ihnen nur "spezieller diskutiert" worden sei. Die Verff. betonen, daß vor ihren Arbeiten niemals der Gedanke ausgesprochen worden ist, die Kohlensäureassimilation sei ein Vorgang an Grenzflächen. Ferner stellen sie fest, daß Messungen des photochemischen Ausnutzungsfaktors der Kohlensäureassimilation vor ihnen niemals ausgeführt worden sind, schon darum nicht, weil eine Methode zur Messung der absorbierten Strahlungsenergie früher nicht vorlag.

H. A. Spoehr. The reduction of carbon dioxide by ultraviolet light. Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1184—1187, 19, 3, Nr. 5. Der Verf. hat sämtliche in der Literatur beschriebenen Versuche über die durch Quecksilberlicht herbeigeführte Reduktion von Kohlendioxyd zu Formaldehyd nachgeprüft, aber in keinem Falle mit positivem Erfolge. Entweder sind gewisse wesentliche Bedingungen und Faktoren in den Veröffentlichungen nicht beschrieben oder die Beobachtungen falsch ausgelegt worden.

William Theodore Anderson, Jr. and Hugh Stott Taylor. The inhibition of the photochemical decomposition of hydrogen peroxide solutions. II. Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1210—1217, 1923, Nr. 5. Die photochemische Zersetzung von Wasserstoffperoxydlösungen wird von Basen sehr stark, von Säuren kräftig und von neutralen Chloriden und Bromiden nur wenig gehemmt. Andere anorganische Verbindungen hemmen nicht. Durch Neutralsalzwirkung wurde festgestellt, daß die Hemmung eine Funktion der Konzentration von Wasserstoff-, Hydroxyl-, Chlor- und Bromionen ist. Ein Hydroxylion hemmt ebensoviel wie 25 Wasserstoffionen. Zur Erklärung wird angenommen, daß das einwertige Wasserstoffperoxydion OOH— die lichtempfindliche Substanz ist, und daß Stoffe, die dem Auftreten dieser Ionen ent-

gegenwirken, Verzögerer sind. Diese Ionenart zerfällt umkehrbar unter Abgabe der eingestrahlten Energie in Hydroxylionen und Sauerstoffatome; weil dieser Vorgang umkehrbar ist, wird er durch zugesetztes Alkali zurückgedrängt und darauf beruhe die starke Hemmung durch Basen. — Natronlauge, obwohl sie ein ausgezeichneter Verzögerer für die photochemische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ist, ist dennoch ein vorzüglicher Beschleuniger für die thermische Zersetzung.

Gertrud Kornfeld. Ein experimenteller Beitrag zur Theorie der Strahlungsumformungen. ZS. f. phys. Chem. 108, 118—120, 1924, Nr. 1/2. Die von Weigert ausgesprochene Vorstellung, daß die Energie vom Sensibilisator auf den reagierenden Stoff auf dem Wege der Strahlung übertragen werden könne, gab Veranlassung zu Versuchen über die photochemische Bildung von Kohlendioxyd aus Kohlenoxyd und Sauerstoff in Gegenwart von Phosgen. Es wurde festgestellt, daß die Sensibilisierung der Kohlendioxydbildung durch Phosgen nicht durch Strahlung erfolgt, zumindest nicht durch eine Strahlung, für welche Quarz durchlässig ist. Die Vorstellung von der Energieübertragung auf kinetischem Wege hat durch dieses Resultat eine neue Stütze bekommen.

S. C. Lind. Miscellaneous notes on gas kinetics. Journ. phys. chem. 28, 55-58, 1924, Nr. 1. Eine V. Meyersche Reaktionsröhre von 8cm Länge und 2cm Durchmesser, die mit gleichen Raumteilen Wasserstoff und Bromdampf gefüllt ist, wird durch einen farblosen Dampf auf 2500 erhitzt und mit einer Bogenlampe (5 Amp., 110 Volt) im Abstand 10 cm belichtet. Unter diesen Umständen ist die Geschwindigkeit der Vereinigung der beiden Elemente das Zwölffache von derjenigen, mit der sie sich bei derselben Temperatur im Dunkeln verbinden. Der Verf. knüpft an dieses Versuchsergebnis Betrachtungen über die Nernstsche Theorie der Einwirkung von Wasserstoff auf Chlor (ZS. f. Elektrochem. 24, 335, 1918) und führt aus, daß die Vereinigung von Wasserstoff mit Brom bei 2500 unter dem Einfluß des Lichtes zu dieser Theorie nicht im Widerspruch steht, wenn sie auch keineswegs einen Beweis für die Wahrheit der Theorie im Fall des Chlorknallgases bildet. - Bei Versuchen mit elektrolytisch dargestelltem Chlorknallgas wurde gefunden, daß die thermische Reaktionsfähigkeit mit der Dauer der Elektrolyse beträchtlich wächst. Dies ist analog der bekannten Zunahme der photochemischen Aktivität des Gasgemisches und läßt darauf schließen, daß die Reaktionshemmung wie die Reaktionsbeschleunigung in beiden Fällen auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist. - Verf. beschreibt endlich einen vor etwa zwölf Jahren ausgeführten Versuch, durch den ermittelt werden sollte, ob die Fortpflanzung der Flamme in einem explosiven Gasgemisch vielleicht durch die Aussendung von Elektronen in der Flammenfront bewirkt würde, so daß sie sich dadurch hemmen ließe, daß man durch ein elektrisches Feld die Elektronen beseitigte. Das Versuchsergebnis schien zwar darauf hinzudeuten, daß durch ein elektrisches Feld die Fortpflanzung der Knallgasexplosion in einer Glasröhre von etwa 1 m Länge und 1,5 cm innerem Durchmesser, in die in der Mitte, wo das Feld angelegt wurde, ein 10 cm langes Messingrohr von gleichem Durchmesser eingesetzt war, nicht aufgehalten werde, der Versuch war jedoch nicht beweiskräftig, weil keine hinreichend hohe Spannung zur Verfügung stand. — Den Schluß bilden Bemerkungen zu der Abhandlung von Nernst und Noddack (Berl. Ber. 1923, S. 110). BÖTTGER.

S. E. Sheppard and E. P. Wightman. Note on the theory of photographic sensitivity. Science (N. S.) 58, 89-91, 1923, Nr. 1492. An der Bildung des atenten Bildes sind derartig geringe Mengen Substanz beteiligt, daß die gebräuch-

lichen Methoden der chemischen Analyse versagen. Auch Koch (ZS. f. Phys. 3, 169-174, 1920) konnte bei der Untersuchung der Initialreaktion des Ag Br im Lichte mit Hilfe des Ehrenhaftkondensers augenscheinlich keine völlig einwandfreien Resultate erhalten. Jedenfalls weiß man jetzt, daß die Beobachtungen an gelatinefreiem Silberhaloid noch keinen Schluß auf das Verhalten des Gelatinesilberbromids zulassen. Die jetzt wohl allgemein anerkannte Annahme, daß die Substanz des latenten Bildes aus absorbiertem kolloiden Silber besteht, wurde durch indirekte Methoden erhalten, sie stammt von Lüppo-Cramer (Das latente Bild. Halle, W. Knapp, 1911). - Von dem Grundgedanken ausgehend, daß die fundamentale photographische Reaktion Ag++ O = Ag eine autokatalytische ist, haben verschiedene Autoren darauf hingewiesen, daß die "Empfindlichkeit" der Silberhaloidkörner, der Vorläufer des latenten Bildes, selbst von stofflicher Art sein muß, und zwar wirklich kolloides Silber selbst. J. M. Eder (vgl. Lüppo-Cramer, l. c.) verfocht die Annahme, daß die "Reifung" der Emulsion verbunden sei mit einer partiellen Reduktion: Bildung der "Reduktionskeime". Er betrachtete diese wie auch das latente Bild als Subhaloide variabler Zusammensetzung, etwa AgmBrmAgmBrm-n. Den Beweis für die Existenz solcher kolloider Silberkerne in Beziehung zur Empfindlichkeit wurde von Lüppo-Cramer gebracht (Photogr. Mitt. 1909, S. 328): Die Empfindlichkeit der gereiften Emulsionen konnte durch Behandeln mit Silberlösungsmitteln, wie Chromschwefelsäure, vor der Belichtung beträchtlich vermindert werden. Einer der Verff. und A. P. H. Trivelli zeigten (The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions 1921, S. 25, Van Nostrand, N. Y.), daß die Entwicklung des latenten Bildes bei Einwirkung von Ammoniakgas, wobei eine Umkristallisation des Silberbromids in den Silberkernen erzeugt wurde, mit einer teilweisen Reduktion von Silberhaloid zu Silber verbunden war, so daß die Wahrscheinlichkeit wuchs, daß eine derartige Reduktion der "Ammoniakreifung" zugrunde lag. F. F. Renwick (Journ. Soc. Chem. Ind. 1920, S. 156 T) nimmt für hochempfindliche Emulsionen an, da die Lichtempfindlichkeit sich auf das Vorhandensein von Kolloidsilber beschränkt erwies, daß dieses von einer geladenen Solform bei der Belichtung in eine neutrale Gelform (die Reduktionskerne) übergeht. Unabhängig hiervon fand Weigert (Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1922, S. 641), daß beim "Auskopieren" mit Silberchlorid-Silbercitrat die lichtempfindliche Substanz kolloides Silber war; dieses reagierte angenähert nach dem Einsteinschen photochemischen Äquivalenzprinzip: ein Quant  $h \nu$  wurde photochemisch gebunden durch ein Atom (kolloides) Silber. — Kürzlich (J. Frankl, Inst. 1922, S. 486) wurde die Behauptung aufgestellt, daß nach Lüppo-Cramers Methode der Desensibilisierung etwa mittels Chromschwefelsäure sich ein Unterschied zeigen müßte zwischen den Hypothesen, daß die Empfindlichkeit bedingt sei (a) durch einen Photokatalysator — etwa kolloides Silber — in den Silberhaloidkörnern, oder (b) durch den Quantencharakter der Lichtstrahlung in Beziehung zur Größe des Kernes (Phil. Mag. 44, 252 und 257, 1922). - In einer späteren Veröffentlichung (Brit. Journ. of Phot. 1922, S. 51) wurde gezeigt, daß der Desensibilisator vor der Belichtung entfernt werden muß, da er sonst während der Belichtung das latente Bild zerstören würde. Durch Methoden, die sie in einer vollständigeren Abhandlung beschreiben werden, haben die Verff. dies bestätigt und die Desensibilisierung ausgedehnt auch auf die diffusionsfreien und mikroskopisch untersuchbaren Einkornplatten (vgl. hierzu Journ. phys. chem. 27, 7, 1923). Hierbei zeigte sich, daß die Desensibilisierung stärker ist an kleinen als an großen Körnern derselben Emulsion. Nun wäre es ja denkbar, daß eine vielleicht von der Gelatine herstammende - eventuell reduzierende - Substanz als Photokatalysator wirkt, und daß diese durch die Chromsäure zerstört wird. Lüppo-Cramers Beobachtung, daß die Desensibilisierbarkeit durch Auslaugen mit der Reifung immer stärker wird, ist ein einleuchtender, aber kein zwingender Beweis für die "Silberhypothese", die Verff. verwenden sie aber zu einer neuen Beweisführung! Zur Erklärung des "Lainereffekts" — Beschleunigung der Entwicklung nach vorherigem Baden in Kaliumjodid — brachte Lüppo-Cramer vgl. Kolloidchemie und Photographie, 2. Aufl., S. 63, Dresden, Steinkopff, 1922) die Hypothese der "Keimbloßlegung": Ag Br wird zu Ag J, hierbei wird das eingeschlossene Kolloidsilber des latenten Bildes aktiver. Einer der Verff. und G. Meyer (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 689, 1920) fechten diese Auffassung an. Lüppo-Cramer stellte fest (Kolloid-ZS. 30, 186, 1922), daß die Hypothese nachdrücklicher noch durch folgende Beobachtung gestützt wird: Eine Platte wird ihres löslichen --nicht eingeschlossenen — latenten Bildes durch Chromsäure beraubt. Sie gibt dann bei der Entwicklung praktisch kein Bild. Wird sie jedoch vor der Entwicklung mit KJ behandelt, so erhält man ein vollständiges Bild. Lüppo-Cramer schreibt diese Erscheinung der "Keimbloßlegung" des latenten eingeschlossenen Bildes zu. Die Verff. haben dieses Experiment in verschiedenen Variationen wiederholt, sie können die "Keimbloßlegung" nicht als genügende Erklärung für die Entwicklungsbeschleunigung ansehen, halten aber Lüppo-Cramers Ansicht hinsichtlich des Oxydationsexperimentes für wohlbegründet: Die Tatsache, daß eine Wiederholung der Folge Chromsäure : Kaliumjodid kein Bild gibt, stützt die Ansicht stark, daß bei der ersten Behandlung mit KJ die eingeschlossenen kolloiden Silberkerne frei gemacht werden. Die Verff. bringen diese Reaktion mit dem Desensibilisierungsprozeß mittels Chromsäure in Verbindung und finden, daß eine Behandlung mit KJ nach einer solchen mit Chromsäure praktisch den gleichen Effekt gibt wie eine mit KJ allein, aber eine weitere Behandlung mit Chromsäure setzt die Empfindlichkeit sehr stark herab. Die Ähnlichkeit dieser Reaktion mit der des latenten Bildes ist klar ersichtlich. — Würde Chromsäure als Desensibilisator eine reduzierende Substanz, die von der Gelatine herstammt, zerstören, so schiene es nicht verständlich, wie diese durch Jodid neugebildet werden könnte. Würde andererseits die Tätigkeit einer solchen Substanz in der oberflächlichen Reduktion des Silberhaloids bestehen, so werden einige Teile des Reduktionsproduktes in den Körnern eingeschlossen sein, dann ist verständlich, laß das Jodid sie wieder in Aktivität, d. h. an die Oberfläche der Körner bringt. — Diese Befunde stimmen überein mit der Annahme Svedborgs (Photogr. Journ. 62, 186, 310, 1922) und Toys (Phil. Mag. 44, 352, 1922), daß die Empfindlichkeit in "Flecken" oder "Zentren" örtlich beschränkt sei. Es zeigt sich, daß die Quantentheorie bei der Belichtung auf Zusammenstöße mit empfindlichen Flecken, die wahrscheinlich aus kolloidem Silber mit einigen wenigen Atomen Silbermetall bestehen, beschränkt bleibt. Infolge der Messungen von Jones und Schoen (Journ. Opt. Soc. Amer. 7, 213, 1923), welche zeigten, daß in Trivellis und Righters Versuchen etwa 300 Quant von  $\lambda=420$  auf ein Korn von 1  $\mu$  Durchmesser auftrafen, kam Silberstein zu lieser Beschränkung (Phil. Mag. im Druck). — Die Verff. nehmen an, daß das Licht unächst ein Photoelektron von einem Fleck frei macht, - hierbei wäre weniger Energie nötig, als ein Bromidion aus dem Ag+Br--Gitter frei zu machen, das kolloide Bilber muß als ein Gitter von Silberatomen, durchsetzt mit einem Gitter von Elekronen, die aktiv in Leitung und photoelektrisch sind, betrachtet werden. - Das reie Elektron, welches eine kinetische Energie 1/2  $mv^2 = h\nu$  besitzt, wobei  $\nu$  die Wellenlänge des aktiven Lichtes ist, ist dann befähigt, ein Silberion zu fassen und in neutrales Silberatom zu bilden, Ag+ + O = Ag, wobei das nicht neutralisierte Bromidion ein Elektron verliert: Br- = Br + O. Diese Reaktionskette ist analog ler von Bodenstein für die photochemische Reaktion  $\mathrm{H_2} + \mathrm{Cl_2}$  vorgeschlagenen, sie trebt einem Grenzzustande zu, der abhängig ist von der Initialenergie des Photoelektrons, aber einen Kern erzeugt, der groß genug ist, die Entwicklung zu beginnen für einen Entwickler mit gegebenem Reduktionspotential. — Eine umfangreichere Darlegung wollen die Verff. zusammen mit A. P. H. Trivelli in Bälde veröffentlichen.

HARDTMANN-Leverkusen.

Wm. H. George. Measurement of Photographic Records. Nature 113, 387, 1924, Nr. 2837.

- F. A. Saunders. Some aspects of modern spectroscopy. Science (N. S.) 59, 47—53, 1924, Nr. 1516. Verf. bespricht in seinem Vortrage die Fortschritte der letzten 17 Jahre auf dem Gebiete der Spektroskopie. Sie stehen in der Hauptsache im Zeichen der Quantentheorie und der Bohrschen Arbeiten, auf deren Erfolg und Schwierigkeiten er näher eingeht. Letztere dürften wahrscheinlich eine Revision unserer Vorstellungen über das Elektron erforderlich machen. Zum Schluß geht Verf. an der Hand von Kurven auf die Ionisierungspotentiale der Elemente als Funktion der Ordnungszahl und auf die daraus eventuell zu ziehenden Schlüsse ein.
- E. P. Hyde and F. E. Cady. A new principle and its application to the Lummer-Brodhun Photometer. Journ. Opt. Soc. Amer. 6, 615-619, 1922, Nr. 6. Die Verff. gehen aus von einer Beobachtung an dem Brace-Spektro-Photometer. Das Gesichtsfeld dieses Photometers besteht aus drei übereinanderliegenden Streifen, von denen die beiden äußeren von der einen Lichtquelle, der innere von der anderen Lichtquelle beleuchtet werden. Die Einstellung geschieht auf Gleichheit. Die Genauigkeit ist etwa 1 Proz. Die Verff. beobachteten nun, daß die Genauigkeit auf 0,5 Proz. gesteigert werden kann, wenn man einen der äußeren Streifen um 1 Proz. dunkler macht als den anderen und so einstellt, daß die Helligkeit des mittleren Streifens zwischen den Helligkeiten der beiden äußeren Streifen liegt. Eine ähnliche Anordnung wird nun für den Lummer-Brodhun-Würfel vorgeschlagen. Durch Vorschalten von zwei Glasstreifen werden bei diesem Photometerwürfel die inneren Felder jeder Hälfte des Gesichtsfeldes gegen das umgebende Feld um etwa 8 Proz. verdunkelt. Die Einstellung geschieht so, daß die beiden äußeren Felder gleich sind, die beiden inneren denselben Kontrast gegenüber den umgebenden Feldern zeigen. Lummer und Brodhun haben beobachtet, daß die Genauigkeit am größten wird, wenn der Kontrast 31/2 Proz. beträgt. Dies ist jedoch mit einfachen Glasstreifen nicht zu erreichen, da die Reflexionsverluste nicht unter 8 Proz. herabzudrücken sind. Die Verff. schlagen nun vor, durch größere Glasstreifen die beiden Hälften des Gesichtsfeldes ganz abzudecken und an der Stelle, wo die inneren Felder liegen, dünne Rauchglasplatten auf diese Streifen zu kitten. Durch die Wahl dieser Rauchglasplatten kann man den Kontrast beliebig bestimmen. Sie geben an, daß die Genauigkeit am größten wird, wenn man den Kontrast abstuft, und zwar auf der einen Hälfte von oben nach unten, auf der anderen Hälfte von unten nach oben langsam anwachsen läßt. Versuche mit einem Photometer mit abgestuftem Kontrast sind nicht vorgenommen worden. Messungen mit einem Photometer mit 5 Proz. Kontrast ergaben eine viel größere Genauigkeit als mit einem normalen Photometer. HELMUTH SCHERING!
- L. J. Buttolph. A small high intensity mercury arc in quartz-glass. Journ. Opt. Soc. 6, 1066—1071, 1922, Nr. 10. Es wird eine kleine Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas beschrieben, deren Leuchtfläche die Form eines sehr langgestreckten, schmalen Rechteckes hat und die besonders in physikalischen Laboratorien zu Meßzwecken Verwendung finden kann.

William E. Hardy. The visual angle of lenses. Optician 67, 33-34, 1924, Nr. 1718. Bei gleichem Scheitelabstand und gleichem Durchmesser ändert sich das Gesichtsfeld eines Brillenglases mit der Form desselben. Die Berechnung ist für einen Scheitelabstand des Brillenglases von der Hornhaut von 13,6 mm durchgeführt und Dezieht sich auf das Sehen mit unbewegtem Auge.

H. R. Schulz.

## 7. Wärme.

Hegh Nad Saha. On the Physical Properties of Elements at High Temperatures. Phil. Mag. (6) 46, 534–543, 1923, Nr. 273. Um das Verhalten der Elemente bei höheren Temperaturen zu studieren, versucht Verf. rein thermodynamisch unter Anwendung der Gleichung der Reaktionsisochore einmal die statistische Verseilung der Atome auf den Quantenbahnen und damit die Intensität der einzelnen Spektrallinien abzuleiten und weiter die elektrischen und optischen Eigenschaften eines ionisierten Gases zu bestimmen. Einmal wird gezeigt, daß der Energieaustausch vesentlich durch Strahlung geschieht. Nach der Drude-Thomsonschen Theorie st die elektrische Leitfähigkeit bestimmt durch  $\sigma = \frac{p_1 e^2}{6 \ k T} (\lambda_1 u_1 + \lambda_2 u_2)$ . Rechnen vir nun in Anlehnung an Jeans die einzelnen Größen aus, so kommen wir zu dem Resultat:  $\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$ , d. h. die Leitfähigkeit ist umgekehrt proportional der Temperatur, im Ergebnis, das mit den Messungen in krassem Widerspruch steht. Der Grund lieses unsinnigen Resultats dürfte in der Lebensdauer eines Elektrons in einer Atmophäre mit normalen Atomen (bei den Versuchen war Cs verwandt), Atomen mit löheren Quantenbahnen und Cs\*-Teilchen liegen.

d. H. Riesenfeld und M. Beja. Über die thermische Bildung von Ozon. ZS. anorg. Chem. 133, 245—262, 1924, Nr. 2/3. Die Bestimmung des thermischen Ozonauerstoffgleichgewichts erfolgt am besten durch Untersuchung des bei der Explosion on Ozon-Sauerstoffgemischen zurückbleibenden Gases. Dieses besteht bei der Exlosion eines Gemisches, welches weniger als 37 Vol.-Proz. Ozon enthält, aus reinem auerstoff. Die hierbei theoretisch erreichbare Maximaltemperatur beträgt 21300 abs. Die mit Sauerstoff im Gleichgewicht stehenden Ozonmengen liegen also bis zu dieser emperatur unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit, sie betragen weniger als . 10<sup>-6</sup> Vol.-Proz. Bei der Explosion von 45 bis 94 vol.-proz. Ozon bleiben nach der Explosion unabhängig von der Anfangskonzentration des Ozons zwischen 2.10-6 und 1. 10-5 Vol.-Proz. Ozon zurück. Bei diesen Explosionen können Maximaltemperaturen von 385 bis 31750 erreicht werden. Nach dem Nernstschen Theorem ist 4,2.10-5 Vol.-Proz. ie maximale Ozonkonzentration, die sich thermisch, ausgehend von reinem Ozon (00 nd 760 mm), durch Explosion bei konstantem Volumen, bilden kann. Hierbei wird ine Temperatur von 32000 abs., also ein Druck von 17,6 Atm. erreicht. — Durch diese intersuchung ist erwiesen, daß das Ozon-Sauerstoffgleichgewicht bei so kleinen Ozononzentrationen liegt, daß kein Experimentator bisher die thermische Ozonbildung eobachten konnte. Diese wurde vielmehr erst durch die hier benutzte Verfeinerung RIESENFELD. es Ozonnachweises bestimmbar.

Bordoni. Sulle transformazioni isentropiche dei vapori saturi. Cim. 3) 22, 246—277, 1921, Nr. 11/12. In der Abhandlung erfährt das Problem der isentropischen Veränderungen eines Systems, welches aus einer Flüssigkeit und ihrem

950 7. Wärme.

Dampf besteht, die beide miteinander in Berührung sind, eine mathematische Behandlung. Es wird eine Formel für die spezifische Wärme  $p_1$  der Flüssigkeit ohne Änderung des Zustandes abgeleitet und gezeigt, daß die nach ihr für das Schwefeldioxyd berechneten Werte mit den experimentell von Mathias (Journ. de phys. 1896) beobachteten übereinstimmen. Der zweite Teil der Abhandlung handelt von den langsam verlaufenden isentropischen Veränderungen des Druckes und des Volumens. Verf. stellt die Größe der Zustandsänderung in dem Falle der Systeme Wasser-Wasserdampf und flüssiges  $SO_2$ -gasförmiges  $SO_2$  und für die Volumenänderungen des ersteren Systems bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur in Tabellen zusammen.

Kurt Wohl. Die Dissoziation von Chlor und Wasserstoff in die Atome. I. Teil: Die Dissoziation des Chlors. ZS. f. Elektrochem. 30, 36–46, 1924, Nr. 1 (1/2). Nach der Explosionsmethode wurde die mittlere Molarwärme  $Cm_{\rm Cl_2}$  und die Dissoziation des Chlors bestimmt. Für das undissoziierte zweiatomige Chlor ist zwischen 291 und 1335° (abs.) bei konstantem Volumen  $Cm_{\rm Cl_2}=6,83$  cal  $\pm$  1,3 Proz. Der ungefähre Verlauf von  $Cm_{\rm Cl_2}$  wird bis 2000° durch die Formel

$$Cm_{\text{Cl}_2} = 4,963 + (E_T - E_{291})/(T - 291)$$

wiedergegeben, in der E die Energie der Atomschwingungen in der Chlormolekel bezeichnet. Um mit irgend einer Näherung den Umstand zu berücksichtigen, daß die Chlormolekel ein asymmetrischer Oszillator ist und ihre Schwingungsenergie somit abnorm mit steigender Temperatur wächst, wurde E als Einstein-Funktion für 2,2 Freiheitsgrade berechnet, und zwar mit  $\beta \nu = 902$ . Die wahre Molekularwärme Cv überschreitet nach dieser Formel den klassischen Endwert von 7 cal. Bei Zimmertemperatur gibt die Formel den richtigen Wert 6,00 cal, bei 13350 den oben angegebenen Wert, bei 20000 ist die untere Fehlergrenze 1,6 Proz., die obere ist aus theoretischen Gründen, weil ein allzu steiler Anstieg der zugehörigen wahren Molarwärmen oberhalb des klassischen Endwertes 7/2 R nicht anzunehmen ist, zu etwa 2,5 Proz. angesetzt. — Die Dissoziationswärme von 1 Mol Chlor beim absoluten Nullpunkt beträgt 57 000  $\pm$  2000 cal. Die Formel der Dissoziationswärme bei konstantem Druck ist  $Q=57\,000+2,978\,T-E$ . Die bei den tiefsten Temperaturen sicherlich vorhandene Inkorrektheit der Annahme über E und der sonstige für den Gang von E bleibende Spielraum sind hier gänzlich zu vernachlässigen. Die Gleichung der Chlordissoziation ist

$$\log Kp = -$$
 57 000/(4,571 . T)  $+$  1,5  $\log T - F/(4,571$  . T)  $+$  1,366,

wo  $Kp=4\,x^2\,p/(1-x^2)$  ist  $(p={\rm Gesamtdruck}\ {\rm des}\ {\rm dissoziierenden}\ {\rm Chlors}\ {\rm in}\ {\rm Atmosphären},\ x={\rm Dissoziationsgrad})$  und  $F=\int\limits_{-T}^{T}E/T^2\cdot d\ T$  die Energie der Atomschwingungen bezeichnet. Die Inkorrektheit von E bei den tiefsten Temperaturen (und erst recht der sonst mögliche Spielraum von E) ist auch für F belanglos, da E nach den bisherigen Annahmen und auch nach der Formel des Verf. schon bei 1500 praktisch Null ist und so der Gesamtwert des Gliedes der Dissoziationsgleichung, welches F enthält, bei Zimmertemperatur nur 0,025 ist. Die folgende Tabelle enthält einige Kp-Werte und Dissoziationsgrade x des Chlors von 1 Atm. Druck bei den Celsius-

temperaturen t:

$$t = 800$$
 1000 1200 1500 1700 2000 2300 $^{\circ}$  C  $log Kp = -5.98$   $-4.10$   $-2.72$   $-1.23$   $-0.50$   $+0.34$   $+1.05$   $x = 0.051$  0.445 2.18 12.0 27.2 59.4 86 Proz. BÖTTGER.

E. Berl und H. Fischer. Untersuchungen an explosiblen Gas- und Dampf-Luftgemischen. ZS. f. Elektrochem. 30, 29-36, 1924, Nr. 1 (1/2). Mittels zweier Mariottescher Systeme werden zwei Luftströme von konstanter Geschwindigkeit erzeugt, von denen sich der eine in einer kleinen Waschflasche mit dem Dampf der brennbaren Flüssigkeit belädt und sich dann in einer Mischdüse mit dem zweiten Luftstrom vereinigt. Die weitere Mischung erfolgt in einem mit Aluminiumspänen beschickten Gefäß. Ein eingestelltes Mischungsverhältnis kann auf 0,01 Proz. Brennstoff genau beliebig lange erhalten werden. Das Gemisch wird mittels eines Zweiwegehahns entweder in den von einer elektrischen Heizung umgebenen Explosionsraum oder durch eine Umgehungsleitung geleitet. Hinter dem Explosionsraum tritt das Gasgemisch in die Gaskammer des Haber-Löweschen Gasinterferometers, welches zur Analyse des Brennstoff-Luftgemisches und zur Beobachtung des Eintritts der Explosion (durch das Zucken und durch die Verschiebung der Interferenzstreifen) dient. Nach diesem Verfahren wurden die Explosionsgrenzen von Gemischen von Luft mit Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Acetylen, Äthylen, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äther, Benzol und Benzin bei Atmosphärendruck und wechselnder Anfangstemperatur und verschiedener Zündstärke in Gefäßen aus verschiedenem Material (Glas, Eisen) bestimmt. Ein katalytischer Einfluß der Gefäßwand findet nicht statt, vielmehr tritt bei der Verschiebung der Explosionsgrenzen durch das Gefäß nur die abkühlende Wirkung der Gefäßwand infolge Leitung und Strahlung in die Erscheinung. Der Einfluß der Anfangstemperatur auf die Explosionsgrenzen wurde durch Versuche, bei denen die Anfangstemperatur 100, 200 und 3000 betrug, Mit dem Erhöhen der Anfangstemperatur ist eine Erweiterung des Explosionsbereichs verbunden, bei der die obere Grenze durchweg stärker verschoben wird als die untere. Diese wird beim Wasserstoff, Methan, Aceton und Äther mit der Temperatur linear, bei den übrigen brennbaren Stoffen längs einer mehr oder minder stark gekrümmten Kurve verschoben. Die bis jetzt nur an Gemischen von Luft mit Kohlenoxyd beobachtete Erscheinung der Vorverbrennung wurde auch an Gemischen von Luft mit Acetylen, Äthylen, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff festgestellt. An der oberen Explosionsgrenze findet eine unvollkommene Verbrennung zu Zwischenprodukten statt; an Äther-Luftgemischen wurde die Bildung von Formaldehyd, Acetaldehyd und Essigsäure, an Aceton- und Äthylen-Luftgemischen diejenige von Acrolein, an Alkohol-Luftgemischen endlich diejenige von Acetaldehyd und von Essigsäure beobachtet. Der Einfluß des Unterdrucks, der zur Feststellung des kritischen Unterdrucks, bei dem die untere und die obere Explosionsgrenze zusammenfallen, geführt hat, wurde an Kohlenoxyd-Luftgemischen untersucht. Mit der Vergrößerung der Zündstärke des Induktionsfunkens ist in den untersuchten Fällen eine Erweiterung der Explosionsgrenzen verbunden, die derjenigen ähnlich ist, welche durch die Temperaturerhöhung bewirkt wird. Die Wirkung des stärkeren Funkens scheint mithin eine vorzugsweise thermische zu sein.

Sir J. J. Thomson. Recombination of Gaseous Ions, the Chemical Combination of Gases, and Monomolecular Reactions. Phil. Mag. (6) 47, 337—378, 1924, Nr. 278, Februar. Der Wiedervereinigungskoeffizient α für positive und negative Ionen ist bei nicht zu hohen Drucken ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\alpha = \pi d^3 \left( U_+^2 + U_-^2 \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\lambda_+} + \frac{1}{\lambda_-} \right)$$

und bei hohen Drucken durch:

$$\alpha = 2\pi d^3 (U_+^2 + U_-^2)^{1/2}$$
.

7. Wärme.

952

d ist durch die Gleichung  $\frac{e^3}{d}=eta heta$  gegeben, wobei eta heta die Energie eines Atoms eines einatomigen Gases bei der absoluten Temperatur  $\theta$  ist.  $\beta$  ist gleich 2,02.10-16.  $U_{+}$ und U\_ sind die mittleren Geschwindigkeiten der polaren und negativen Ionen, A. und λ\_ die mittleren freien Weglängen dieser Ionen. Bei niederem Druck ist α in Übereinstimmung mit Thirkills Versuchen dem Druck proportional; bei höherem sollte α vom Druck unabhängig sein. Die für Luft berechneten Werte von α bei 00 und 760 mm stimmen mit den beobachteten sehr gut überein. — Die Werte für λ. und λ\_ sind nicht dieselben wie für das λ eines ungeladenen Moleküls. Wenn der Träger der negativen Ladung ein Elektron ist, so bedarf es infolge des Mißverhältnisses zwischen den Massen des Elektrons und der mit ihm in Kollision geratenden Moleküle besonderer Betrachtungen. Die Bedingung, daß die Ionen hauptsächlich komplex sind, deckt sich mit der, daß die freie Weglänge eines Ions viel kleiner als die eines ungeladenen Moleküls ist. - Im zweiten Teil der Abhandlung werden Ausdrücke abgeleitet für den Betrag, mit welchem zwei gasförmige Systeme A und B sich verbinden, und für den Betrag, mit welchem sich die Verbindung AB dissoziiert. Wenn p und q die Anzahl von Einheiten von A und B je im Einheitsvolumen bedeuten, ferner apq die Anzahl der Wiedervereinigungen pro Sekunde mißt, so ist a durch einen Ausdruck von der gleichen Form gegeben wie der Wiedervereinigungskoeffizient positiver und negativer Ionen und bei nicht zu hohen Drucken dem Druck proportional. Der Zersetzungsgrad der gasförmigen Verbindung AB ist durch die Hypothese bestimmt, daß die Zersetzung auf Kollisionen der Gasmoleküle beruht. Monomolekulare Reaktionen sind auf Anhäufung thermischer Energie in besonderen Molekülen, die bei genügender Energie zerfallen oder verdampfen, zurückzuführen. In Gasen rührt die Anhäufung der Energie von der Kollision zwischen den Molekülen her. In festen Körpern, wo die Moleküle zusammenhängende Raumgitter bilden, rührt die Übertragung und Anhäufung der Energie von pulsierenden Molekülverrückungen her. Die Geschwindigkeitskonstante setzt sich aus zwei Faktoren zu-

sammen, von denen der eine die Form  $e^{-\frac{Q}{R^{\theta}}}$ hat. Q ist die Energie und  $\theta$  die absolute Temperatur. Der andere Faktor drückt den Betrag aus, mit welchem Moleküle in den reaktionsfähigen Zustand ein- oder austreten. In Gasen ist dieser Betrag der Zeit zwischen zwei Kollisionen umgekehrt oder der Anzahl von Kollisionen, die ein Molekül pro Sekunde macht, direkt proportional. In Luft von  $0^{0}$  und 700 mm Druck ist er von der Größenordnung  $5.10^{9}$ . In festen Körpern ist die betreffende Zeit gleich der Dauer des Durchgangs einer Lichtschwingung über ein Molekül und daher der Faktor gleich  $3.10^{13}$ . Aus diesem Grund neigen die Reaktionen zu einer viel größeren Geschwindigkeit auf der Oberfläche eines festen Körpers als im Innern eines Gases.

Richard C. Tolman. Rotational specific heat of hydrogen. Phys. Rev. (2) 22, 202—203, 1923, Nr. 2. An einer Betrachtung der ultraroten Rotationsspektren wird gezeigt, daß die azimutalen Quantenzahlen die Werte 0,1 oder ½ annehmen können. Die Rotationswärme des H<sub>2</sub> ist von Reiche bereits für die ersten beiden Möglichkeiten berechnet. Hier folgt eine Darstellung für den dritten Fall. Die neue Kurve stimmt mit den experimentellen Daten ebensogut wie die von Reiche und gibt einen etwas kleineren Wert für das Trägheitsmoment des H<sub>2</sub>-Moleküls und erreicht damit eine bessere Annäherung an die Folgerungen aus dem Viellinienspektrum. Weiter führt diese Annahme der Quantenzahl ½ zu einer einfachen Theorie der räumlichen Quantelung, die von vornherein Energiesprünge im Verhältnis 1:2:3 zuläßt, ohne jedoch auf willkürliche oder künstliche Ausnahmen verzichten zu können.

Das einfache Hantelmodell wird natürlich nur eine erste Annäherung sein, ebenso wie die Annahme halber Quantenzahlen nur vorläufig gelten wird. Es stellt diese Arbeit eben eine natürliche Fortsetzung der Arbeiten von Reiche dar, unter Zuhilfenahme der heute viel gebrauchten halben Quantenzahlen.

Bredemeier.

J. R. Ashworth. A Formula for the Specific Heat of Ferromagnetic Substances and its Discontinuity at the Critical Temperature. Nature 113, 13—14, 1924, Nr. 2827. Für die spezifische Wärme ferromagnetischer Substanzen bei ihren kritischen Temperaturen gibt der Verf. folgende Formel an:

$$C_{\theta} = \frac{5 R}{J \cdot a} \frac{J_0}{\theta} = \frac{995}{a} \frac{J_0}{\theta}.$$

Dabei bezeichnen  $C_{\theta}$  die spezifische Wärme,  $J_0$  die Maximalintensität, a das Atomgewicht der ferromagnetischen Substanz und  $\theta$  die kritische Temperatur (in absolutem Maße). Für die diskontinuierliche Änderung der spezifischen Wärme bei der kritischen Temperatur gilt hier:

 $\Delta C_{\theta}.J = K \cdot \frac{R}{a} J_{0}.$ 

Dabei ist K eine kleine, ganze Zahl, die für das Material charakteristisch ist. Für Eisen ist K=2, für Nickel K=1. Gewöhnlich wird die spezifische Wärme unter Zugrundelegen von drei Freiheitsgraden berechnet, unsere obige Formel entspricht fünf Freiheitsgraden bei der kritischen Temperatur.

Bredemeier.

John W. Williams and Farrington Daniels. The specific heats of certain organic liquids at elevated temperatures. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 903—917, 1924, Nr. 4. Nach der adiabatischen Methode von Richards wurden die spezifischen Wärmen einer Reihe organischer Flüssigkeiten zwischen 30 und 80° bestimmt. Die Resultate sind in Kurven und durch folgende Interpolationsformeln dargestellt, wenn man 1 cal = 4,182 Joule setzt.

$\stackrel{\bullet}{ ext{Benzol}}$ $c_p =$	$0,3824 + 0,000655t + 0,0584t^2$
Toluol	0,3726 + 0,000846t
Äthylbenzol	0,3821 + 0,000886t
o-Xylol ·	0,3874 + 0,000775t
m-Xylol	0,3764 + 0,000812t
p-Xylol	0,3695 + 0,00093 t
iso-Propylalkohol	$0,5675 + 0,00359 t + 0,0_516t^2$
Athylalkohol	$0,5068 + 0,00286 t + 0,0554t^2$
iso-Amylalkohol	$0,4895 + 0,00255 t + 0,0_692t^2$
n-Butylalkohol	$0,4992 + 0,00263 \ t + 0,0518 t^2$
iso-Butylalkohol	$0,4988 + 0,00327 t + 0,0525t^2$
Nitrobenzol	0,3306 + 0,000452t
Chloroform	0,2250 + 0,000304t
Kohlenstofftetrachlorid.	0.1854 + 0.00047 t
Heptan	0,4755 + 0,00142 t

Die Diskussion der Resultate zeigt, daß das Produkt aus spezifischer Wärme und Dichte für nicht assoziierte Flüssigkeiten nahezu konstant (etwa 0,35 cal/cm³) ist. Scheel.

954 7. Wärme.

J. R. Partington and A. B. Howe. The Ratio of the Specific Heats of Nitrogen and of Oxygen. Proc. Roy. Soc. London (A) 105, 225—243, 1924, Nr. 730. Die Untersuchung ist eine Fortsetzung der Messungen von Partington an Luft und Kohlensäure (Proc. Roy. Soc. London (A) 100, 27—49, 1921; diese Ber. 3, 58, 1922) unter Anwendung der gleichen Methode. Die gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, in welche die früheren Werte von Luft und Kohlensäure mit aufgenommen sind, die gegenüber der ersten Veröffentlichung durch verbesserte Berechnung einige Veränderungen erfahren haben. Der Index 0 bezeichnet die auf den idealen Gaszustand umgerechneten Werte.

	Temp. °C	$c_v$	$c_p$	$C_{\boldsymbol{v}}$	$C_p$	$C_{v_0}$	$C_{p_0}$	$C_{m p}/C_{m v}$	$(C_p/C_v)_0$
Luft	17	0,1704	0,2391	4,940	6,933	4,936	6,921	1,4034	1,4021
Kohlensäure	17	0,1531	0,1996	6,744	8,782	6,718	8,703	1,3022	1,2955
Stickstoff .	20	0,1759	0,2470	4,929	6,922	4,925	6,910	1,4045	1,4030
Sauerstoff .	20	0,1581	0,2204	5,056	7,051	5,051	7,036	1,3946	1,3930
									C

Harold B. Dixon and Gilbert Greenwood. On the Velocity of Sound in Gases and Vapors, and the Ratio of Specific Heats. Proc. Roy. Soc. London (A) 105, 199—220, 1924, Nr. 730. Die Versuche wurden nach der gleichen Methode angestellt, welche bereits Dixon, Campbell und Parker (Proc. Roy. Soc. London (A) 100, 1—26, 1921; diese Ber. 3, 58, 1922) anwandten, deren Werte für Stickstoff, Kohlensäure, Methan. Äthan zunächst rechnerisch verbessert werden.

Temperatur		stoff 28,02	Kohlensäure $M=44{,}005$		Methan $M=16,037$		Temperatur	Äthan  M = 30,058	
•C	$C_p/C_v$	$C_v$	$C_p/C_v$ $C_v$		$C_{p}/C_{v}$	$C_v$	oC.	$C_{p}/C_{v}$	$C_v$
0	1,406	4,921	1,310	6,616	1,304	.6,598	_		-
100	1,4015	4,960	1,2855	7,049	1,228	8,749	10	1,231	8,97
200	1,397	5,011	1,2715	7,365	1,188	10,590	50	1,213	9,60
300	1,394	5,047	1,2595	7,685	1,160	12,434	100	1,190	10,66
400	1,3905	5,091	1,249	8,000	1,139	14,307			
500	1,3875	5,130	1,240	8,293	1,124	16,032	_		_
600	1,385	5,163	1,2313	8,601	1,111	17,911			
700	1,382	5,203	-						
800	1,379	5,245	_				<u> </u>		_
900	1,376	5,286						<u> </u>	
1000	1,373	5,329	unitaria.	*	-	_	_		

In der vorliegenden Arbeit wurde auf Grund von Messungen in Bleiröhren die Schallgeschwindigkeit V in freier Luft und in freien Gasen und daraus das Verhältnis der spezifischen Wärmen, sowie die spezifischen Wärmen selbst wie folgt berechnet. Für die Schallgeschwindigkeit in Luft wurde dabei der von Dixon, Campbell und Parker in der oben zitierten Veröffentlichung gefundene Wert bei 20° 343,55 m/sec-1 zugrunde gelegt.

Gas oder Dampf	Temperatur OC	V m/sec	$C_{p}/C_{v}$	$C_p - C_v$	$C_v$
(	20	343,55			
	1 42	357,3	Therenes .		
·	49	361,7	_		-
	62	369,1	_	*	_
Luft · · · · · · · {	65	370,7	_		
	77	377,35		_	
	80	379,0	_		
ł	86	382,1	. —		
(	90	384,35		_	_
. (	44	189,05	_		_
Äthyläther	49	191,0	_		-
Athylather	66	197,65	_		_
ţ	80	202,55	1,086	2,202	25,61
Äthylalkohol · · · · ·	90	267,55	1,129	2,138	16,57
Benzol · · · · · · ·	90	200,05	1,097	2,245	23,15
(	43	191,5	-		
Pentan · · · · · · · · ·	63	200,2			constants
Chican	77	204,5	_	_	
l	86	207,05	1,086	2,201	27,31
Methylalkohol · · · ·	77	325,75	1,203	2,120	10,44
Hexan · · · · · ·	80 .	184,85	1,080	2,323	29,03
(	16,5	427,7	1,3144	2,062	6,56
	41	445,5	1,3095	2,045	6,61
Ammoniak, $M = 17,01$	63,5	461,2	1,3062	2,034	6,64
	86	476,1	1,3021	2,025	6,70
	12	323,0	1,2502	2,0494	8,20
	41,5	338,3	1,2380	2,0327	8,54
Äthylen, $M = 28,04 \cdot $	63,5	349,1	1,2295	2,0246	8,82
	89	361,2	1,2213	2,0162	9,12
	11				SCHEEL.

Joseph Würschmidt. Über ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. ZS. f. Feinmech. u. Präzision 32, 16—17, 1924, Nr. 2. Bei einem bekannten Vorlesungsversuch wird die verschiedene Wärmeleitfähigkeit zweier Stäbe dadurch demonstriert, daß mit Wachs an denselben befestigte Kugeln verschieden rasch abfallen, wenn die in einen Kupferblock eingeführten Stabenden von diesem aus erwärmt werden. Bei Stäben von gleichem Querschnitt ist im stationären Zustand  $\lambda_2/\lambda_1 = l^2_1/l^2_2$ , wenn  $\lambda_2$  und  $\lambda_1$  ihre Wärmeleitfähigkeiten sind, und die Punkte gleicher Temperatur zu gleicher Zeit die Abstände  $l_2$  und  $l_1$  von dem Kupferblock haben. Verf. hat diese Methode abgeändert, indem er als Temperaturindikator das von H. Rebenstorff empfohlene Silber-Quecksilberjodid verwendet, das sich bei etwa  $45^{\circ}$  aus der gelben in die rote Modifikation umwandelt. Aber auch bei der so verbesserten Methode sind nach den Messungen des Verf. Fehler von 4 Proz. möglich. W. Meissner.

7. Wärme.

W. Byron Brown. Thermal conductivities of some metals in the solid and liquid states. Phys. Rev. (2) 22, 171—179, 1923, Nr. 2. Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde die Leessche Methode für zylindrische Stäbe unter Verwendung eines zum Stab konzentrischen Hohlzylinders benutzt, in dem zum Schutz gegen äußere Wärmeverluste des Stabes dasselbe Temperaturgefälle wie im Stab herrschte (also der bekannten Schutzringmethode). Das Temperaturgefälle wurde mit Thermoelementen gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von Zinn und Cadmium sinkt beim Schmelzen nach den Ergebnissen des Verf. um etwa  $\frac{1}{3}$  bzw.  $\frac{1}{2}$ . Die Temperaturkoeffizienten sind im flüssigen und festen Zustand ungefähr gleich groß, bei Cadmium positiv, bei Zinn negativ. Auch bei eutektischen Legierungen, von denen untersucht wurden  $0.92 \, \mathrm{Sn} + 0.08 \, \mathrm{Zn}$ ;  $0.62 \, \mathrm{Sn} + 0.38 \, \mathrm{Pb}$ ;  $0.87 \, \mathrm{Pb} + 0.13 \, \mathrm{Sb}$ ;  $0.54 \, \mathrm{Bi} + 0.46 \, \mathrm{Pb}$ , sinkt  $\lambda$  erheblich beim Schmelzen; der Temperaturkoeffizient von  $\lambda$  hat bei den meisten von ihnen zu beiden Seiten des Schmelzpunktes verschiedenes Vorzeichen. Thallium hat nach dem Verf. bei etwa  $120^{\circ} \, \mathrm{C}$  einen Umwandlungspunkt, da  $\lambda$  dort um etwa  $\frac{1}{10}$  sinkt.

Alpheus W. Smith. The thermal conductivities of alloys. Phys. Rev. (2) 23, 307, 1924, Nr. 2. (Kurzer Sitzungsbericht.) Die thermische und elektrische Leitfähigkeit von 18 vollkommenen Serien (offenbar von 0 bis 100 Proz. Gehalt. Der Ref.) von Legierungen zweier Metalle wurde gemessen und — bei nur annähernder Gültigkeit des Gesetzes von Wiedemann und Franz — durchweg in Analogie gefunden.

MAX JAKOB.

Robert Pohl. Grundsätzliches zur Wärmeberechnung elektrischer Maschinen, insbesondere der im Kreisprozeß gekühlten Turbogeneratoren. Arch. f. Elektrot. 12, 361—369, 1923, Nr. 4. Auf Grund der Untersuchungen Nusselts über den Wärmeübergang in Rohren leitet der Verf. für die Wärmeübergangszahlα in Turbogeneratoren die folgende Formel ab:

$$\alpha = \delta \, \frac{U/F}{(U/F)^{0,786}} K_{w, \, m} \, v^{0,786} \, \, {\rm Watt.m^{-2} \, Grad^{-1}}, \label{eq:alpha}$$

wobei er

$$K_{w, m} = 80 \cdot \frac{\lambda_w}{\lambda_m^{0,786}} (\gamma_m \cdot c_p)^{0,786}$$

die "Kühlwertigkeit" des Kühlmittels nennt. In dieser Formel sind als Einheiten Watt, kg, s und m verwendet.  $\delta$  ist ein mit zunehmender Wandrauhigkeit oder sonst die Wirbelung verstärkender Bauart nach Versuchen der AEG von 1 bis 2,1 steigender "Wirbelungsfaktor", U der Umfang, F die Fläche des Kanalquerschnittes,  $\lambda_m$  bzw.  $\lambda_w$  die Wärmeleitfähigkeit des Kühlmittels bei seiner mittleren bzw. der Wandtemperatur,  $\gamma_m$  das spezifische Gewicht,  $c_p$  die spezifische Wärme, v die Geschwindigkeit des Kühlmittels. Die rechte Seite der obigen Gleichung drückt durch ihre vier Glieder der Reihe nach den Einfluß der Wirbelung, der Form des Durchflußquerschnittes, der physikalischen Eigenschaften des Kühlmittels und der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wärmeübergangszahl aus. Die Gleichung wird zunächst mit Formeln von Pichelmayer und von Ott verglichen; hiernach scheint der Wirbelungsfaktor  $\delta$  bei Pichelmayer etwa 1,35, bei Ott etwa 1,5 gewesen zu sein. Sodann wird die Gleichung diskutiert:  $\alpha$  steigt ein wenig mit dem Verhältnis des Umfanges zur Fläche des Durchflußquerschnittes. Enge Kanäle sind daher bei gleichen v und gleicher Temperaturdifferenz zwischen Wand und Kühlmittel günstiger als breite Kanäle. Sehr enge

Kühlkanäle verbieten sich wegen der größeren Reibung und der höheren Temperatur  $t_m$ , die das Kühlmittel annimmt. Den Einfluß der Temperatur zeigt die Gleichung

$$K_{w, m} = K_{0,0}(1+\beta t_w) \left[ \frac{273}{(1+\beta t_m)(273+t_m)} \right]^{0.786},$$

wenn  $\beta$  den Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit bedeutet. Da  $\lambda$  und  $c_n$ vom Druck des kühlenden Gases praktisch unabhängig sind, so beeinflußt der Druck nur durch die damit verbundene Änderung von y,, die Kühlwertigkeit. Der Verf. macht darauf aufmerksam, daß eine und dieselbe elektrische Maschine in der Höhe von Johannisburg (1800 m ü. M.) durch atmosphärische Luft unter gleichen Verhältnissen rund 15 Proz. schlechter gekühlt wird als in einer Tiefebene. - Die Einführung des Rückkühlsystems für die Kühlluft von Turbogeneratoren hat die Verwendung anderer Gase als Luft zur Kühlung praktisch möglich gemacht. Es handelt sich dabei 1. um Verhinderung von Wicklungsbränden durch Ausschluß von Sauerstoff, 2. um Verringerung der Reibung durch Verwendung eines leichten und wenig zähen Gases, 3. um günstige Kühlwirkung, die von der Kühlwertigkeit  $K_{w,\,m}$  und von der spezifischen Wärme der Volumeneinheit  $\gamma_m$ .  $c_p$  abhängt; letztere bedingt die Temperaturerhöhung des Gases bei Aufnahme einer bestimmten Energiemenge und beeinflußt somit tm und damit indirekt wieder die Temperaturerhöhung der Maschine. - Der Verf. berechnet nun für verschiedene Gase  $K_{w,\,m}$  als Funktion der Temperatur. Stickstoff ist der Luft gleichwertig, entspricht aber ferner dem Anspruch 1, ebenso wie Kohlensäure, die besser kühlt, aber zu hohe Reibungsverluste gibt. Ammoniak wäre sehr geeignet, ist aber chemisch zu aktiv; Wasserstoff und Methan andererseits scheiden trotz vorzüglicher Kühlwertigkeit wegen der Feuergefährlichkeit aus. Wohl nur Helium, bei dem  $K_{100,40}$  um rund 20 Proz. niedriger ist als bei Luft und ganz geringe Reibungsverluste ergibt, kommt praktisch in Betracht. — Zum Schluß werden Rückkühlfragen, ebenfalls an Hand des Wertes  $K_{w,m}$ , behandelt und Zahlenwerte für überschlägige Berechnung der Abkühlung in elektrischen Maschinen und Rückkühlern zusammengestellt. MAX JAKOB.

W. Herz. Eine weitere Prüfung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. ZS. f. anorg. Chem. 133, 176—178, 1924, Nr. 2/3. Verf. hat im Laufe der letzten Jahre das Theorem der übereinstimmenden Zustände an einer größeren Zahl von Eigenschaften geprüft, indem die zu gleichen Bruchteilen der kritischen Temperatur gehörigen Eigenschaftswerte miteinander verglichen wurden. In vorliegender Abhandlung dienten die Untersuchungen von Bridgman (Proc. Amer. Acad. 49, 1, 1913) und von Seitz und Lechner (Ann. d. Phys. (4) 49, 33, 1916) über die Volumina von Flüssigkeiten bei wechselnden Temperaturen und Drucken zum Studium des Theorems in der Weise, daß die Volumina, welche gleichen Bruchteilen des kritischen Druckes entsprechen, in Beziehung gebracht wurden. Dabei konnte für alle angegebenen Flüssigkeiten das Theorem der übereinstimmenden Zustände innerhalb eines Druckbereiches von dem zehnten Teile bis zum Hundertfachen des kritischen Druckes bestätigt werden.

Gustav Tammann. Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte. Mit 336 Abbildungen im Text. XII u. 358 S. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924. Inhalt: Einstoffsysteme; Zweistoffsysteme; Dreistoffsysteme; Einiges über Vierstoffsysteme; Anwendung des thermodynamischen Potentials auf die Gleichgewichte in heterogenen Systemen.

Gustav Tammann. Aggregatzustände. Die Zustandsänderungen der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. 2. Aufl. Mit 128 Figuren im Text. VIII u. 292 S. Leipzig, Verlag von Leopold Voss, 1923. "Die Beziehungen des flüssigen zum gasförmigen Zustande wurden im Laufe des vorigen Jahrhunderts erforscht... Die Beziehungen der anderen Zustände der Materie zueinander waren aber noch wenig aufgeklärt, so wußte man wenig über die Beziehungen des glasartigen amorphen Zustandes zum flüssigen und zum Kristallzustand, und auch über die Beziehungen dieser beiden zueinander war nur wenig bekannt... Der Verf. hat um 1896 mit der theoretischen und experimentellen Untersuchung dieses Gebiets begonnen... An die erste Arbeitsperiode schließt sich eine zweite von 1909 bis 1914, in der besonders die theoretische Untersuchung weiter ausgeführt wurde, indem auf das betreffende Gebiet die Lehre vom thermodynamischen Potential angewandt wurde ... Aber auch die Molekulartheorie ist in dieser Arbeitsperiode mehr als in der ersten berücksichtigt worden, indem den Beziehungen des molekularen Aufbaues der Flüssigkeiten zu den aus ihnen sich bildenden heteromorphen Kristallarten nachgegangen wurde. Von seinen Mitarbeitern wurden anknüpfend an diese Untersuchungen eine Reihe experimenteller Arbeiten ausgeführt. - Eine besondere Förderung erhielt das Gebiet durch die erweiterte Ausarbeitung der Zustandsdiagramme, die wir P. W. Bridgman verdanken... Außer den Gleichgewichten der Aggregatzustände untereinander ist noch die Entstehung derselben aus instabil gewordenen Zuständen eingehend behandelt. -Das Hauptgewicht ist auf die Wiedergabe der Erfahrung gelegt, doch sollte das Buch nicht zum Nachschlagen dienen, sondern den Leser, der über gewisse Kenntnisse der physikalischen Chemie verfügt, in dieses Spezialgebiet einführen und ihm einen Überblick seines gegenwärtigen Zustandes geben..." Inhalt: Die Arten der Aggregatzustände; Gleichgewichte der Aggregatzustände untereinander; Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit; Allgemeines über die Gleichgewichtskurven; die Schmelzkurven; der Polymorphismus; die Zustandsdiagramme; die Deformation von Kristallen und ihre Folgen; der Übergang eines instabileren in einen stabileren Aggregatzustand; die flüssigen Kristalle.

S. Lees. On a proposed Empirical Equation of State for Fluids. Phil. Mag. (6) 47, 431-446, 1924, Nr. 278, Februar. [S. 877.]

James A. Beattie. The pressure-volume-temperature relation for gaseous ethyl ether. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 342-357, 1924, Nr. 2. [S. 878.] Otto.

A. Bouzat et G. Leluan. Détermination de la température d'ébullition du brome. C. R. 178, 635—637, 1924, Nr. 7. Der Siedepunkt des Broms unter Atmosphärendruck wurde bei 58,80° in der Wasserstoffskale gefunden. Der Versuchsfehler wird auf weniger als 0,1° geschätzt.

Jean Barbaudy. Sur l'entraînement du toluène à la vapeur. C. R. 176, 1616—1618, 1923, Nr. 23. Aus einem Gemisch von Wasser- und Toluoldampf, welches mehr als  $m_a=55,73$  Molprozent Wasser enthält, kondensiert sich unter dem Druck 76 cm oberhalb  $84,34^{\circ}$  reines Wasser und erst bei  $84,34^{\circ}$  tritt in der flüssigen Phase Toluol auf. Die Temperatur bleibt nunmehr konstant, und die gesamte gasförmige Phase verflüssigt sich. Ein Dampfgemisch mit weniger als 55,73 Molprozent Wasser verhält sich analog, nur verflüssigt sich zuerst das Toluol. Die Gleichgewichtsisobare besteht somit aus den Taupunktskurven des Wassers und des Toluols und aus einer Siedepunktslinie, die durch den Schnittpunkt der beiden Taupunktskurven geht. Dieser Punkt ist also ein wirklicher eutektischer Punkt. Die Taupunktskurve der Komponente A ist eine universelle Kurve, die von der Natur der anderen Komponente B unabhängig ist und nur von dem Gesamtdruck P oberhalb des Systems abhängt.

Vendet man die Formel von Dupré auf die Dampfspannungen an, so erhält man als Heichung der Taupunktskurve von A

$$m_a = 100 \cdot P_A/P = 100 (T_a/T)^N \text{ exp. } M[1/T_a - 1/T],$$

n der M und N numerische Koeffizienten, die von der Natur des Bestandteils A abängen, T und  $T_a$  seine absolut gezählten Siedepunkte unter den Drucken P und  $P_a$  ind. Die Übereinstimmung dieser Formel mit dem Experiment wird außer an dem ystem Wasser-Toluol an Systemen dargetan, in denen Wasser der eine Bestandteil, er andere Nitrobenzol, Monochlorbenzol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist. An em System Wasser-Toluol wird ferner gezeigt, daß die Formel auch dann gilt, wenn er Dampf nur in bezug auf eine Komponente, z. B. Wasser, gesättigt ist. Bötteer.

Ienry Briggs and John Mallinson. Further Tests upon Dewar Flasks ntended to hold Liquid Air. Proc. Roy. Soc. Edinburgh 43, 160—169, 1923, Nr. 2. n einer früheren Arbeit (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 41, 97, 1921) haben Verff. geeigt, daß die Verluste in metallenen Vakuummantelflaschen für flüssige Luft bei uter Wirksamkeit der im Zwischenraum befindlichen, durch die flüssige Luft geühlten Kokosnußkohle hauptsächlich auf Strahlungsverlusten beruhen. Die in England efertigten Gefäße sind aus Kupfer, dessen Reflexionsvermögen größer ist als das von Iessing, das in Deutschland verwendet wird. Doch läßt sich mit Kupfer trotzdem icht mehr erreichen als mit Messing, da die Politur des Messings sich besser hält is die des Kupfers. Nach Ansicht des Verf. genügt es, das Gefäß bis auf 0,1 oder ,2 mm Hg auszupumpen und das weitere der Absorption durch die gekühlte Kokosnußohle beim Gebrauch des Gefäßes zu überlassen.

udwig Heuser. Untersuchungen des Vorganges im Spritzvergaser. Diss. resden, 20 S., 1920. "Im ersten Teil der Arbeit wird gezeigt, daß die Verwendung er heutigen schweren Brennstoffe in Vergasern für die Dosierung keine Schwierigeiten bietet. Der Ausflußvorgang verläuft mit schweren und leichten Brennstoffen leich günstig. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß die Zusatzluft einen so geingen Anteil der Gesamtluftmenge ausmacht, daß sie für eine Regelung der Dosierung aum in Frage kommt." Ihre Bedeutung liegt vielmehr in der Mithilfe bei der Zertäubung. - Im Vergaser entsteht keineswegs ien homogenes Gasgemisch; man hat ielmehr eine Zerstäubung oder Vernebelung der Brennstoffe anzunehmen. Der Verf. erichtet über verschiedene, insbesondere optische Verfahren, nach denen man die röße der Nebelteilchen messen könnte, begnügt sich dann aber mit einfacher Beobchtung des Vergasernebels durch Glasscheiben. Die Feinheit der Zerstäubung nimmt nit der Geschwindigkeit des Luftstromes bedeutend ab. Bei geringen Geschwindigeiten waren die einzelnen Tropfen gut sichtbar und bis etwa 0,2 mm groß. Bei roßen Geschwindigkeiten bildet sich ein weißer bis grauer Nebel mit Teilchen von nindestens 0,005 bis 0,01 mm Größe. — Der Vorgang der Verdampfung wird zunächst echnerisch als Diffusionsvorgang behandelt, wobei von der Analogie zwischen Diffusion nd Wärmeleitung Gebrauch gemacht wird. Ebenso wie für wirbelfrei strömende uft der Wärmeübergang von einer Kugel nach Boussinesq um etwa 25 Proz. rößer ist als von einer zum Luftstrom parallelen Platte, wird auch die Verdampfungseschwindigkeit kugelförmiger Tropfen größer sein als die ebener Flüssigkeitsflächen. er Einfachheit halber hat jedoch der Verf. seine Verdampfungsversuche an ebenen lächen ausgeführt, und zwar mit kalten Flüssigkeiten und warmem Luftstrom. Er at dazu eine "Verdampfungswage" gebaut, deren die Flüssigkeit tragende Schale in ine Blechrohrleitung eingeführt ist. Die Versuchsflüssigkeiten waren Leichtbenzin on der Dichte  $\gamma=0{,}720,$  Handelsbenzol ( $\gamma=0{,}876),$  Benzolöl ( $\gamma=0{,}831)$  und

960 7. Wärme.

chemisch reines Benzol C6 H6. Jeder Versuch wurde mit frischer Flüssigkeit ausgeführt und auf nur so kurze Zeit ausgedehnt, daß deren Zusammensetzung sich nicht merklich änderte. Die "Verdampfungsgeschwindigkeit" v, das ist die pro Zeitund Flächeneinheit verdampfte Flüssigkeitsmenge in mg.cm-2 s-1 wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Luftgeschwindigkeit gemessen; sie lag je nach der Flüssigkeit zwischen 0,03 und 0,44. - Des weiteren wurden Spannungs- und Siedekurven der verwendeten Flüssigkeiten aufgenommen. Die Spannungskurven sind statisch gemessen; die Spannung ist dabei definiert als der zu irgend einer Temperatur gehörige Druck, bei dem alle dampfförmigen und flüssigen Komponenten im Gleichgewicht sind, und dieser Druck wird so lange für die Verdampfung maßgebend sein, als sich die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf nicht ändert. Die Siedekurven stellen die bei Atmosphärendruck und bis zum Erreichen einer gewissen Temperatur völlig verdampften prozentualen Volumteile der Flüssigkeit als Funktion dieser Temperatur dar und hängen von der Apparatur ab; sie wurden mit dem Englerschen Siedeapparat als Normaleinrichtung gemessen. - Nunmehr wird der Einfluß der Temperatur und der Luftgeschwindigkeit auf die Verdampfungsgeschwindigkeit der verschiedenen Brennstoffe diskutiert. Bei 200 verhalten sich die anfänglichen Verdampfungsgeschwindigkeiten von Leichtbenzin: C6H6: Handelsbenzol: Benzolöl wie 1:0,455:0,300:0,145, bei 1000 wie 1:0,692:0,558:0,289. — Im Vergaser sollte in etwa 1/70 s aus dem Vergasernebel ein zündfähiges Gemisch geworden sein. In Wirklichkeit brauchen nach den Versuchen des Verf. die Brennflüssigkeiten 35- bis 2800 mal so lange Zeit zur Verdampfung. Dies bedeutet, daß die Verdampfung sowohl der leichtflüchtigen als der schwer verdampfbaren Brennstoffe auf keinen Fall auch nur zu einem geringen Prozentsatz bis zum Eintritt in den Zylinder der Maschine beendet sein kann. Weitere Fortschritte erhofft der Verf. also hauptsächlich von noch feinerer Zerstäubung, als man heute erreicht. MAX JAKOB.